N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre GOUZERH

STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES COMPLEXES DE Cr(III) ET Cr(II) AVEC QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE AMINODIACÉTIQUE

soutenue le 12 Janvier 1973 devant la commission d'examen

MM.	P. SOUCHAY	Professeur à l'Université de Paris VI	Président
	A. MICHEL	Professeur à l'Université de Paris XI	Examinateurs
	J. LEVISALLES	Professeur à l'Université de Paris VI	
	M. BIGORGNE	Directeur de Recherches au CNRS	
	R. A. PÂRIS	Professeur à l'Université de Lyon I	Membre invité

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre GOUZERH

STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES COMPLEXES DE Cr(III) ET Cr(II) AVEC QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE AMINODIACÉTIQUE

soutenue le 12 Janvier 1973 devant la commission d'examen

MM.	P. SOUCHAY	Professeur à l'Université de Paris VI	Président
	A. MICHEL	Professeur à l'Université de Paris XI	Examinateurs
	J. LEVISALLES	Professeur à l'Université de Paris VI	
	M. BIGORGNE	Directeur de Recherches au CNRS	
	R.A. PÂRIS	Professeur à l'Université de Lyon I	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Polyanions et Polycations Inorganiques (associé au C.N.R.S. n° 146) sous la direction de Monsieur le Professeur P. SOUCHAY.

Pour sa constante disponibilité et les conseils éclairés qu'il m'a si souvent prodigués, pour la confiance qu'il m'a témoignée, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

oOo

Je remercie Monsieur le Professeur A. MICHEL et Monsieur le Professeur J. LEVISALLES qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur R. PÂRIS, de l'Université de Lyon, et à Monsieur M. BIGORGNE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui se sont intéressés à mes travaux et ont bien voulu participer à mon jury.

oOo

Je remercie également tous mes camarades du Laboratoire pour le climat de coopération amical et sympathique dans lequel nous travaillons.

oOo

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544721_0020

Table des matières .

INTRODUCTION 1

Chapitre 1

METHODES D'ETUDE

1.1. Etude potentiométrique des ligands et de leurs chélates..... 5
1.1.1. Calcul des constantes de dissociation des aminodiacides..... 6
1.1.2. Calcul des constantes de stabilité des chélates..... 7
1.1.3. Méthode de la surface potentiométrique 8
1.2. Cryoscopie en milieu salin..... 9
1.3. Spectrophotométrie..... 10
1.4. Spectroscopie infrarouge..... 10
1.5. Méthodes électrochimiques..... 11
1.6. Etude des réactions rapides par la méthode du flux stoppé..... 11
1.7. Réactifs utilisés..... 12
1.7.1. Ligands..... 12
1.7.2. Sels de Cr(III)..... 12
1.7.3. Sels de Cr(II)..... 12
1.8. Analyse quantitative..... 13

Chapitre 2

PREPARATION ET ETUDE DES AMINODIACIDES UTILISES

2.1. Préparation..... 14
2.1.1. Généralités..... 14
2.1.2. Séparation des aminodiacides..... 14
2.1.2.1. Séparation de l'acide benzylaminodiacétique et des acides 2- et 4- picolylaminodiacétiques..... 15
2.1.2.2. Séparation de l'acide 3-picolylaminodiacétique..... 15
2.1.2.3. Séparation des acides alkylaminodiacétiques..... 15
2.1.3. Résultats..... 16
2.2. Structure des aminodiacides..... 18
2.3. Comportements électrochimiques des acides picolylaminodiacétiques..... 22
2.3.1. Description des polarogrammes..... 22
2.3.2. Mécanisme de la réduction électrochimique..... 26

Chapitre 3

STRUCTURE ET REACTIVITE DES COMPLEXES DE Cr(III) ET D'AMINOPOLYACIDES

3.1. Introduction..... 28
3.2. Etude des espèces mononucléaires stables..... 30
3.2.1. Système Cr(III)-H_2IDA. Comparaison avec d'autres ligands tricoordinateurs..... 30
3.2.1.1. Etude spectrophotométrique..... 31
3.2.1.2. Etude potentiométrique..... 31
3.2.1.3. Etude polarographique..... 37
3.2.1.4. Préparation des composés à l'état pur. 38
3.2.1.5. Comparaison avec d'autres ligands tricoordinateurs..... 41
3.2.2. Système Cr(III)-H_2L_o. Comparaison avec d'autres ligands tétracoordinateurs..... 47
3.2.3. Préparation de composés mononucléaires de Cr(III) avec l'EDTA et ses homologues..... 50
3.2.3.1. Généralités..... 50

3.2.3.2. Préparation de $K[Cr(EDTA)H_2O].5\ H_2O$ et $K[Cr(CDTA)H_2O].5\ H_2O$ 51
3.2.3.3. Préparation de $K[Cr(PDTA)].2\ H_2O$ et $K[Cr(BDTA)].4\ H_2O$ 52
3.3. Hydrolyse des complexes de Cr(III) et d'acides aminés 52
3.3.1. Introduction 52
3.3.2. Espèces hydroxo mononucléaires 54
3.3.2.1. Ionisation des groupes aquo 54
3.3.2.2. Substitution du ligand 59
a) Etude de la réaction entre $Cr(IDA)_2^-$ et OH^- 59
b) Etude de la réaction entre $Cr(PDTA)^-$ et OH^- 68
3.4. Dérivés hydroxylés polynucléaires 68
3.4.1. Formation à partir de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ 68
3.4.1.1. Résultats des mesures potentiométriques 68
3.4.1.2. Spectres d'absorption 72
3.4.1.3. Etude polarographique 72
3.4.1.4. Interprétation - Comparaison avec des systèmes voisins 75
3.4.2. Formation à partir de $Cr(IDA)_2^-$ 78
3.4.3. Formation à partir de $CrL_o(H_2O)_2^+$ 81
3.5. Conclusion 84

Chapitre 4

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE L'ISOMERIE GEOMETRIQUE DES COMPLEXES M(IDA)$_2^-$

4.1. Introduction 87
4.2. Préparation des complexes 89
4.2.1. Complexes de Cr(III) 89
4.2.2. Complexes de Co(III) 89
4.2.3. Complexes de Rh(III) 89
4.2.4. Complexe de Fe(III) 90
4.2.5. Complexe de Al 90
4.3. Spectres électroniques des complexes *cis* et *trans* MZ_2^- 90
4.3.1. Spectres électroniques des complexes *cis* et *trans* CoZ_2^- 92

4.3.2. Spectres électroniques des complexes de Rh(III)..... 96
4.3.3. *Cis* $K[CrZ_2]$ et *trans* $K[Cr(MIDA)_2]$..... 96
4.4. Etude par spectroscopie infrarouge..... 99
4.4.1. Stéréochimie des complexes..... 99
4.4.2. Nature des liaisons métal-ligand..... 101
a) liaison M-N..... 101
b) liaison M-O..... 104
4.5. Etude polarographique..... 106
4.5.1. Complexes de Cr(III)..... 106
4.5.1.1. Composés correspondant au chromophore *cis* CrN_2O_4. Conditions de réversibilité..... 106
4.5.1.2. Composés correspondant au chromophore *trans* CrN_2O_4..... 111
4.5.2. Complexes de Co(III) et Rh(III) 111
4.6. Conclusion..... 112

Chapitre 5

ACTION DE Cr^{2+} SUR LES ACIDES PICOLYLAMINODIACETIQUES

5.1. Introduction..... 115
5.2. Etude du système Cr(II)-H_2L_o..... 116
5.2.1. Observations préliminaires..... 116
5.2.2. Etude de O_I..... 117
5.2.2.1. Préparation par la méthode de JOHNSON et coll..... 117
5.2.2.2. Relations de O_I avec d'autres dérivés organochromiques..... 118
5.2.2.3. Spectres de O_I et de composés apparentés..... 120
5.2.2.4. Comportement électrochimique..... 123
5.2.2.5. Réaction en solution..... 126
a) Hydrolyse..... 126
b) Réaction acido-basique..... 127
5.2.3. Etude de la réaction de Cr(II) avec H_2L_o... 128
5.2.3.1. Mise en évidence de la formation de O_I en milieu acide..... 128

5.2.3.2. Formation de O_{II} en milieu moins acide 128
a) Mise en évidence..... 128
b) Stoechiométrie de la réaction formant O_{II}. 129
5.2.3.3. Etude des relations entre O_I et O_{II}. 131
5.2.3.4. Les complexes Cr^{++}-H_2L_o, et leur rôle..... 134
a) Mise en évidence du complexe Cr(II)-H_2L_o.. 135
b) Mise en évidence du rôle catalytique de Cr^{2+} dans la réaction :
$Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2L_o \rightarrow CrL_o(H_2O)_2^{+} + 2H^+ + 4\ H_2O$.. 137
c) Comportement du système Cr(II)-H_2L_o en milieu acide..... 139
5.3. Etude du système $Cr^{2+}/(H_3L_p)Cl$..... 141
5.3.1. Identification de P'_I parmi les produits de la réduction de $(H_3L_p)Cl$ par Cr^{2+} en milieu acide..... 141
5.3.1.1. Préparation..... 141
5.3.1.2. Propriétés de P'_I..... 142
5.3.2. Formation d'un second composé (P'_{II}) en milieu moins acide..... 143
5.3.2.1. Formation de P'_{II} par action de Cr^{2+} sur $(H_3L_p)Cl$..... 143
5.3.2.2. Formation de P'_{II} dans la réduction de $Cr(L_p)_2^-$..... 143
a) Réduction électrochimique..... 143
b) Réduction chimique..... 145
5.4. Conclusion..... 145

Chapitre 6

ACTION DE Cr^{2+} SUR L'ACIDE PICOLINIQUE

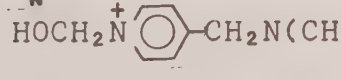
6.1. Introduction..... 146
6.2. Produits de réduction de l'acide picolinique..... 146
6.2.1. Réduction électrochimique..... 146
6.2.1.1. Comportement polarographique..... 146
6.2.1.2. Réduction électrochimique..... 148
6.2.2. Réduction chimique..... 149
6.3. Action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique..... 151
6.3.1. Généralités. Rappels des conclusions antérieures..... 151

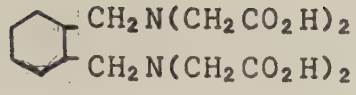
6.3.2. Etude du composé aisément réductible (A') obtenu par action de Cr(II) sur l'acide picolinique en excès.. 152
6.3.2.1. Description d'une expérience type..... 152
6.3.2.2. Analyse des facteurs influant sur la hauteur de A'..... 153
6.3.2.3. Essais de séparation sur résines échangeuses..... 153
6.3.3. Etude des composés, autres que A', formés par action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique..... 154
6.4. Interprétation des résultats..... 161
6.4.1. Considérations sur la nature de A'..... 161
6.4.2. Considération sur la nature du chrome..... 162
6.4.3. Schéma de la réaction..... 163
6.5. Conclusion..... 166

CONCLUSION 167

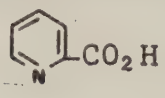
BIBLIOGRAPHIE..... 171

Notations .

$\mathcal{L}$	notation générale d'un ligand
$\mathcal{L}_{(3)}$	ligand tricoordinateur
$\mathcal{L}_{(4)}$	ligand tétracoordinateur
H_2A	notation générale d'un aminodiacide
H_2IDA (ou H_2Z)	$HN(CH_2CO_2H)_2$
H_2MIDA	$CH_3N(CH_2CO_2H)_2$
H_2EIDA	$C_2H_5N(CH_2CO_2H)_2$
H_2PIDA	$nC_3H_7N(CH_2CO_2H)_2$
H_2AIDA	$CH_2=CH-CH_2N(CH_2CO_2H)_2$
$H_2(HIDA)$	$HOCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$
H_2BIDA	$C_6H_5CH_2N(CH_2CO_2H)_2$
H_2L_o	
H_2L_m	
$(H_3L_p)Cl$	
H_4EDTA	$(HOCOCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2CO_2H)_2$
H_4PDTA	$(HOCOCH_2)_2N(CH_2)_3N(CH_2CO_2H)_2$
H_4BDTA	$(HOCOCH_2)_2N(CH_2)_4N(CH_2CO_2H)_2$

H_4CDTA 

glH $H_2NCH_2CO_2H$

picH(ou HL) 

en $H_2NCH_2CH_2NH_2$

py pyridine

D.M.F. diméthylformamide

D.M.S.O. diméthylsulfoxide

ϕ_4B^- ion tétraphénylborate

C_A concentration totale en H_2A (en mole l^{-1} ou M)

C_M concentration totale en M^{n+} (en mole l^{-1} ou M)

$r = C_A/C_M$

a proportion de base ajoutée par mole de H_2A

$\bar{a}$ proportion de base combinée par mole de H_2A

x proportion de base ajoutée par mole de M^{n+} (ou de complexe)

$\bar{x}$ proportion de base combinée par mole de M^{n+} (ou de complexe)

$\bar{n}$ nombre moyen de ligands combinés par mole de M^{n+}

$[H^+]$ concentration des protons libres

$pC_H = -\log[H^+]$

$[A^{2-}]$ concentration du ligand libre

$pA = -\log[A^{2-}]$

K_1^H, K_2^H... constantes d'ionisation successives du ligand

$K_{MA} = [MA^{(n-2)+}]/[M^{n+}][A^{2-}]$

$K_{MA_2} = [MA_2^{(4-n)-}]/[MA^{(n-2)+}][A^{2-}]$

k_i constante de vitesse d'une réaction donnée

k_{-i} constante de vitesse de la réaction inverse

S surface potentiométrique

N_o nombre total de particules en x = 0

N nombre total de particules pour une valeur quelconque de x

μ force ionique

θ température (°C)

λ longueur d'onde (en nm)

ν nombre d'onde (en cm^{-1})

ε coefficient d'absorption (en $mole^{-1}$ l^{+1} cm^{-1} ou M^{-1} cm^{-1})

l longueur du trajet optique (en cm)

d densité optique

Δ paramètre du champ des ligands

Dq_x, Dq_y, B, C, D_s, D_t, paramètres spectrochimiques introduits par la théorie du champ cristallin pour caractériser les chromophores MX_2Y_4.

e_σ, e_π, e_δ paramètres introduits par la théorie des orbitales moléculaires pour caractériser l'interaction d'un ligand avec un ion métallique.

$E_{1/2}$ potentiel de demi-vague polarographique (en V)

i courant polarographique (en μA)

Introduction .

Les acides aminés constituent une classe cohérente et particulièrement riche de ligands. Du point de vue de la chimie de coordination, il n'y a pas lieu de distinguer entre acides aminés naturels et synthétiques ; les premiers possèdent, pour la plupart, une fonction CO_2^- et une fonction NH_2 portées par le même atome de carbone (acides aminés α) : cette situation est particulièrement favorable à la chélation car le cycle pentagonal formé par la coordination des deux fonctions à un même ion métallique est bien connu pour sa stabilité. De fait, les acides aminés α sont presque toujours bicoordinateurs et donnent des complexes avec la quasi totalité des métaux. Ce manque de spécificité, s'il explique peut-être le rôle apparemment secondaire des propriétés complexantes des acides aminés naturels dans les principales fonctions biologiques, est par contre propice à une étude systématique de la coordination. Le développement de cette étude, suscité par un double intérêt, théorique et analytique, a été favorisé par la synthèse relativement facile de nouveaux acides aminés.

Les plus importants de ces acides aminés synthétiques peuvent être séparés en deux groupes :

- l'acide aminodiacétique : $HN(CH_2CO_2H)_2$ = H_2IDA et ses dérivés : $RN(CH_2CO_2H)_2$,
- l'acide éthylènediaminetétracétique : $[CH_2N(CH_2CO_2H)_2]_2$ = H_4EDTA et ses homologues $(HOOCCH_2)_2\ N(CH_2)_n\ N(CH_2CO_2H)_2$ (n = 3 : H_4PDTA ; n = 4 : H_4BDTA...).

L'étude systématique des propriétés chélatantes de ces ligands, réalisée pour une grande part par SCHWARZENBACH et coll. à Zurich, MARTELL et coll. à Worcester (Massachussets) et par IRVING

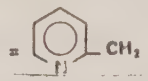
et coll. à Leeds, a permis de dégager les principaux facteurs qui conditionnent la stabilité des chélates métalliques.

i) - nature des groupes donneurs ; le substituant R de l'acide aminodiacétique peut introduire une grande variété de groupes donneurs : $-NH_2$, $-CO_2H$, $-OH$, $-SH$ ... ; on peut aussi remplacer l'une des fonctions $-CH_2CO_2H$ par un groupe différent. Il a également été possible de faire la synthèse de composés apparentés à H_2IDA et H_4EDTA où l'atome d'azote est remplacé par un atome d'arsenic ou de phosphore.

ii) - dimensions des cycles chélatants

iii) - nombre de cycles ("effet chélate").

Aux facteurs précédents qui sont liés à la nature du ligand, il faut évidemment ajouter la structure électronique de l'ion métallique.

Le premier but de notre travail était d'apporter une contribution à cette étude systématique en comparant le comportement chélatant de quatre dérivés de l'acide aminodiacétique : les acides propylaminodiacétique ($R = CH_3CH_2CH_2$, H_2PIDA), allylaminodiacétique ($R = CH_2=CH-CH_2$, H_2AIDA), benzylaminodiacétique ($R = C_5H_5CH_2$, H_2BIDA), et 2-picolylaminodiacétique (R =  , H_2L_O). Ces ligands ont été préparés par la méthode générale qui consiste à faire réagir le chloracétate de sodium sur l'amine primaire RNH_2, en milieu neutre. Les chélates 1/1 et 2/1 avec Cu^{++}, Ni^{++}, Co^{++} et Ca^{++} ont été caractérisés par potentiométrie et spectrophotométrie visible et U.V. ; la détermination des constantes de dissociation des acides et des constantes de stabilité des chélates donne une mesure de l'effet inducteur du substituant R (la stabilité des chélates 1/1 diminue dans l'ordre $H_2PIDA > H_2AIDA > H_2BIDA$) et démontre la participation à la coordination de l'atome d'azote pyridinique: alors que les trois premiers sont tricoordinateurs, H_2L_O est tétracoordinateur. Nos résultats concernant l'acide 2-picolylaminodiacétique sont en bon accord avec ceux, légèrement antérieurs, de IRVING[1] dont nous n'avions pas à l'époque connaissance.

La potentiométrie, méthode fondamentale car permettant de déterminer la composition et les constantes de stabilité des chélates, est cependant limitée car elle ne mesure que l'effet global résultant de la somme de toutes les liaisons de coordination. Il en est à peu près de même de la spectroscopie visible et U.V. Par contre, l'étude

des spectres infrarouge permet, au moins indirectement, par l'analyse des vibrations intramoléculaires du ligand, d'obtenir des informations sur la nature des liaisons de coordination. Afin de compléter l'étude faite en solution, nous avons donc préparé un certain nombre de chélates (complexes 1/1 avec Ba(II), Ni(II), Cu(II), V(IV), complexes 2/1 avec Cr(III)) que nous avons étudiés, ainsi que les ligands correspondants, à l'état solide, par spectroscopie I-R. Nous soulignerons les deux principaux résultats suivants : à l'état solide, comme en solution, les aminodiacides existent sous forme dipolaire ; il est possible sur la base des variations des vibrations ν_a et ν_s des groupes carboxylates de préciser le caractère plus ou moins covalent de la liaison M-O.

Les résultats qui viennent d'être brièvement énoncés ont fait l'objet de deux publications (en collaboration avec P. SOUCHAY et N. ISRAILY) sous les titres suivants :
"Préparation et étude en solution de nouveaux aminodiacides complexants", Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, p. 3917[2]
"Préparation et étude par spectroscopie infrarouge de nouveaux aminodiacides et de leurs chélates à l'état solide", Rev. Chim. Min. 3, 1966, p. 897[3],
et ne feront pas l'objet d'un examen détaillé dans le cadre de cette thèse. Celle-ci est principalement consacrée à l'étude des complexes formés par les ions trivalents (et plus particulièrement Cr(III), lesquels, dans le passé, ont souvent été délaissés au profit des ions bivalents.

Notre travail est divisé en six chapitres.

- Le premier donne un aperçu des méthodes d'étude et précise l'appareillage utilisé.

- Le second expose la préparation des ligands, la détermination de leur structure (en solution et à l'état solide), et l'étude du comportement électrochimique des acides picolylaminodiacétiques.

- Le troisième est relatif à l'étude du mécanisme de la coordination de Cr(III) avec les acides aminodiacétiques, en milieux acide et alcalin.

- Le chapitre 4 a pour objet l'étude par spectroscopie électronique et infrarouge, et par polarographie, de l'isomérie géométrique des complexes du type $M(IDA)_2^-$ (où M désigne un ion métallique trivalent).

- Le chapitre 5 est consacré à l'étude de l'action de Cr^{2+} sur les acides picolylaminodiacétiques. En cherchant à préparer les complexes de Cr(III) par oxydation des complexes de Cr(II), nous avons constaté la réduction par Cr^{2+} des acides picolylaminodiacétiques et nous avons montré la formation de composés organochromiques.

- Les résultats précédents nous ont amenés, dans un chapitre 6, à réenvisager le comportement de l'acide picolinique (avec lequel l'acide 2-picolylaminodiacétique présente des analogies marquées) vis à vis de Cr(II).

Chapitre 1.

Méthodes d'étude

On donne dans ce chapitre un aperçu rapide des méthodes d'étude utilisées et l'on précise les caractéristiques de l'appareillage.

1.1. ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES LIGANDS ET DE LEURS CHELATES

La formation d'un chélate à partir du ligand H_2A et de l'ion métallique M^{n+} selon la réaction :

$$M^{n+} + H_2A \rightleftarrows MA^{(n-2)+} + 2H^+$$

s'accompagne d'une diminution de pH d'autant plus sensible que la tendance de M^{n+} à former un complexe est plus forte, d'où l'utilisation de la potentiométrie pour déterminer, en solution, les formules et les constantes de stabilité des complexes métalliques : on titre le ligand seul, puis en présence de métal, avec des proportions variables ligand/métal. La méthode a été mise au point par BJERRUM[4] et adaptée au cas des complexes d'aminodiacides par CHABERECK et MARTELL[5]. Le traitement mathématique, dont nous rappelons l'essentiel, est symétrique de celui utilisé pour le calcul des constantes d'ionisation des diacides.

1.1.1. Calcul des constantes de dissociation des aminodiacides

Les équilibres à considérer sont :

$$H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+ \qquad K_1^H = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftarrows A^{2+} + H^+ \qquad K_2^H = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

K_1^H et K_2^H représentent les constantes apparentes à la force ionique utilisée.

Un calcul classique conduit, dans le cas où $K_2^H << K_1^H$, aux expressions :

$$K_1^H = \frac{[H^+](aC_A+[H^+])}{C_A-(aC_A+[H^+])}$$

$$K_2^H = \frac{[H^+]\{(a-1)C_A-[OH^-]\}}{C_A-\{(a-1)C_A-[OH^-]\}}$$

C_A : concentration totale en H_2A

a : fraction de base ajoutée par mole de H_2A (x désignera par la suite le nombre de moles de base ajoutées par mole de M^{n+}).

$[H^+]$: concentration en ions H^+ mesurée après étalonnage à l'aide de concentrations connues d'acide fort, à la même force ionique (ex : $pC_H = -\log[H^+] = pH - 0,11$ pour $\mu = 0,1$ KCl).

On peut, tout aussi classiquement, utiliser la courbe $pC_H = f(\bar{a})$ où $\bar{a}$ représente la fraction de base combinée : $\bar{a} = a + \frac{[H^+]}{C_A}$. Si pK_1^H et pK_2^H sont suffisamment éloignés, ils correspondent respectivement aux valeurs de pC_H pour $\bar{a} = 0,5$ et $\bar{a} = 1,5$. Si pK_1^H et pK_2^H sont voisins, on utilise les relations suivantes :

$$[H^+]^2_{\bar{a}=1} = K_1^H.K_2^H$$

$$\frac{K_1^H K_2^H}{[H^+]^2_{\bar{a}=1,5}} - \frac{K_1^H}{[H^+]_{\bar{a}=1,5}} = 3$$

1.1.2. Calcul des constantes de stabilité des chélates

Les acides aminodiacétiques forment successivement avec la plupart des ions métalliques deux complexes de stoechiométries respectives 1/1 et 2/1. Dans le cas d'un ion bivalent M^{2+}, on doit envisager les équilibres :

$$M^{2+} + A^{2-} \rightleftarrows MA \qquad K_{MA} = \frac{[MA]}{[M^{2+}][A^{2-}]}$$

$$MA + A^{2-} \rightleftarrows MA_2^{--} \qquad K_{MA_2^{--}} = \frac{[MA_2^{2-}]}{[MA][A^{2-}]}$$

BJERRUM a montré qu'en portant $pA = -\log[A^{--}]$ en fonction de :

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2[MA_2^{--}]}{[M] + [MA] + [MA_2^{--}]} = \frac{C_A - ([A^{--}] + [HA^{-}] + [H_2A])}{C_M}$$

les valeurs de $\log K_{MA}$ et $\log K_{MA_2^{--}}$, si elles sont suffisamment éloignées, correspondent respectivement aux valeurs de pA pour $\bar{n} = 0,5$ et 1,5.

$\bar{n}$ est la fonction de formation de BJERRUM, c'est-à-dire le nombre moyen de moles de ligand (A^{--}) combinées à un ion métallique ; C_A et C_M désignent respectivement les concentrations totales en H_2A et M.

En combinant les équations de conservation et d'échange de H^+, on obtient facilement les expressions suivantes de $[A^{--}]$ et de $\bar{n}$, où K_1^H et K_2^H ont été préalablement déterminés

$$[A^{--}] = \frac{(2-a)C_A - [H^+] + [OH^-]}{\frac{2[H^+]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} + \frac{[H^+]}{K_1^H}}$$

$$\bar{n} = \frac{1}{C_M} \cdot \left[C_A - \left(\frac{[H^+]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} + \frac{[H^+]}{K_1^H} + 1 \right) [A^{--}] \right]$$

$\bar{n}$ et pA se calculent donc directement à partir des courbes de titrage $pC_H = f(a)$.

Si K_{MA} et K_{MA_2} sont voisins, ce qui est en particulier le cas pour Cr(III), on utilise les relations suivantes :

$$K_{MA} \cdot K_{MA_2} = \frac{1}{[A^{--}]^2_{\bar{n}=1}}$$

$$K_{MA} \cdot K_{MA_2} [A^{--}]^2_{\bar{n}=1,5} - K_{MA} [A^{--}]_{\bar{n}=1,5} = 3.$$

1.1.3. Méthode de la surface potentiométrique[6]

La méthode de BJERRUM ne s'applique qu'aux complexes mononucléaires ($\bar{n}$ indépendant de C_M). Si les courbes de titrage $pC_H = f(x)$ à diverses concentrations C_M ne coïncident pas, on peut en déduire qu'il y a formation de complexes polynucléaires selon la réaction générale :

$$mM + \ell\ H_2A + p\ OH^- \rightleftarrows X$$

(les charges sont omises pour simplifier) ; m est désigné sous le nom de "condensation".

Cette possibilité intervient fréquemment avec les ions métalliques trivalents. Compte tenu de la très grande stabilité des complexes MA et MA_2 dans les régions les plus acides, il est toutefois plus commode de considérer les réactions :

$$m\ MA + p\ OH^- \rightleftarrows X$$

ou

$$m'MA_2 + p'\ OH^- \rightleftarrows X'$$

Ces équilibres peuvent être étudiés à l'aide de la méthode de la surface potentiométrique. La surface potentiométrique S est l'aire hachurée sur la figure 1 ; elle est égale à $\int_0^X pC_H\, dx$. Pour un équilibre réversible, le décalage de S avec C permet de connaître la variation du nombre de particules entre les deux états. On démontre en effet que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \log c}\right)_x = -\frac{N_o - N}{C}$$

et

$$S = \log \frac{[X_0]}{[X]} + x\ pC_H + 0{,}43 \left(\frac{\partial S}{\partial \log c}\right)_x$$

N_o désigne le nombre de particules et $[X_0]$ la concentration du complexe à l'état initial. Si ces valeurs sont connues, N et [X] peuvent être calculés en tout point x de la courbe de titrage.

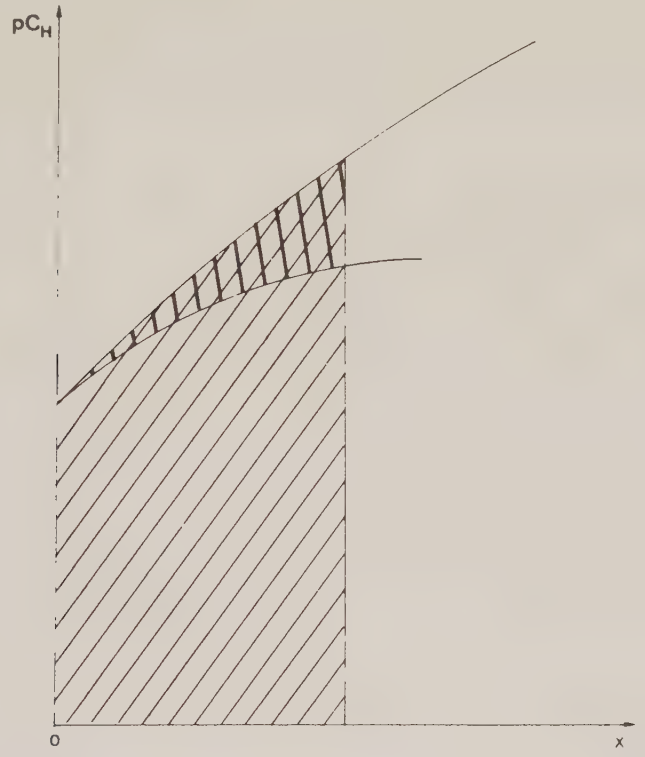


Figure 1 : Définition de la surface potentiométrique

1.2. CRYOSCOPIE EN MILIEU SALIN

On mesure l'abaissement d'un point de transition ($Na_2SO_4.10\ H_2O \rightarrow Na_2SO_4$ en présence de la solution saturée à 32,38°C) ou d'eutexie (KNO_3-glace en présence de la solution saturée à -2,9°C) provoqué par les espèces en solution. Seuls les ions du soluté non communs au sel en excès contribuent à l'abaissement. Le rapport : abaissement moléculaire observé/abaissement moléculaire normal (c'est-à-dire obtenu en l'absence de condensation) est égal à $\frac{N}{C}$. On obtient ainsi par titrage $\frac{N}{C}$ en fonction de x, ce qui permet de recouper les résultats de l'étude potentiométrique.

1.3. SPECTROPHOTOMETRIE

Elle est fréquemment utilisée pour déterminer la composition des complexes, par titrage direct de l'ion métallique par des quantités croissantes de ligand. Si la stabilité du complexe est trop faible, on a recours à la méthode des variations continues (JOB) suffisamment classique pour n'avoir pas à y revenir. Il est bon de préciser qu'elle ne s'applique de façon simple, que si les constituants ne donnent lieu qu'à un seul type de complexe (ce qu'on méconnaît trop souvent).

Les mesures d'absorption à longueur d'onde fixe ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon type Maroc. Quand un large intervalle de longueurs d'onde était utile, les spectres étaient enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman type DK_2A. Le compartiment de cuve de ce dernier est thermostaté et la température généralement fixée à 25°C (la régulation s'effectue à l'aide d'un cryostat Lauda). Les mesures sont faites à l'aide de cuves Hellma type 110 QS (cuves à bouchon rodé en téflon), d'épaisseurs 10, 5, 2 ou 1 mm, permettant, sous remplissage d'argon, l'étude des produits oxydables.

Une interprétation des spectres a été tentée dans le cas des configurations d^3 et d^6 : la théorie sera exposée au chapitre 4.

1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Perkin Elmer types 457 et 225, en utilisant la technique du pastillage dans KBr. On a vérifié dans quelques cas que les spectres obtenus par cette technique sont identiques à ceux que l'on obtient lorsque le composé est mis en suspension dans le nujol. Le domaine étudié s'étend de 4000 à 300 cm^{-1}.

En l'absence de tout calcul, on s'est surtout aidé, dans l'interprétation des spectres, de la comparaison avec les spectres publiés de composés voisins et avec ceux des composés deutériés (obtenus par recristallisation dans D_2O des produits hydrogénés).

1.5. METHODES ELECTROCHIMIQUES

Les polarogrammes sont généralement enregistrés à 20°C et à la concentration 10^{-3} M sur un appareil Radiometer type PO_4. Les solutions tampon sont constituées par des mélanges HSO_4^-/SO_4^{--} (pH≈2), HCO_2H/HCO_2^- (3<pH<4,50), $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ (4<pH<5,50), $H_2PO_4^-/HPO_4^{--}$ (6<pH<8), HBO_2/BO_2^- (8,5<pH<10), HCO_3^-/CO_3^{--} (10<pH<11), et parfois par les ligands étudiés eux-mêmes. La concentration des constituants du tampon est égale à 0,1 M et la force ionique est ajustée à 0,2, 0,5 ou 1 M par addition de NaCl. Les potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) sont donnés par rapport à l'E.C.S.

Les électrolyses sont effectuées sur cathode de mercure ; le potentiel est contrôlé à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 30-01 ; un intégrateur (Tacussel IG_5) permet de connaître la quantité d'électricité mise en jeu.

1.6. ETUDE DES REACTIONS RAPIDES PAR LA METHODE DU FLUX STOPPE

Cette étude a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre "Stopped flow" Aminco-Morrow. Ce dispositif permet de réaliser les opérations suivantes : les deux réactifs sont introduits dans le réacteur au moyen de pistons commandés par pression d'un gaz inerte ; le flux est stoppé brusquement et l'on observe l'avancement de la réaction en enregistrant les variations d'absorption à l'aide d'un oscilloscope rémanent (Tektronix R 564B) couplé avec le déclenchement des pistons ; l'écran est ensuite photographié à l'aide d'une caméra Tektronix C.12.608. Le temps nécessaire au mélange complet des réactifs est, pour notre appareil, voisin de 10 millisecondes.

1.7. REACTIFS UTILISES

1.7.1. Ligands

La synthèse des dérivés de l'acide aminodiacétique sera décrite au chapitre 2, l'acide picolinique (produit Fluka) a été purifié par recristallisation dans le benzène ; on a par contre utilisé sans les recristalliser les acides éthylènediamine-tétracique et cyclohexanediamine-tétracétique (Merck).

1.7.2. Sels de Cr(III)

On a utilisé le chlorure ($CrCl_3.6\ H_2O$), le nitrate ($Cr(NO_3)_3.9\ H_2O$) et l'alun ($KCr(SO_4)_2.12\ H_2O$) provenant de Prolabo. Le perchlorate a été préparé, en solution, par réduction de $Cr\ O_3$ par H_2O_2 : on dissout 0,5 mole de $Cr\ O_3$ dans 171 ml de $HClO_4$ concentré (2 moles) ; la solution est étendue à 500 ml environ par de l'eau et on y ajoute avec précautions, et par petites portions, 100 ml de H_2O_2 à 110 volumes. Il y a formation d'acide peroxychromique (bleu) qui se décompose rapidement en donnant O_2 et $Cr(H_2O)_6^{3+}$. La réaction terminée, on détruit l'excès de H_2O_2 par ébullition prolongée ; la solution est ensuite diluée à 1 litre ; le titre en Cr est obtenu directement à partir du spectre visible de la solution (ε = 13,3 à 574 nm ; ε = 15,8 à 410 nm[7]) ; l'acidité libre a été déterminée par la méthode de GRAN[8]. La préparation indiquée fournit une solution 0,5 M en $Cr(ClO_4)_3$ et 0,5 M en $H\ Cl\ O_4$.

1.7.3. Sels de Cr(II)

Les solutions de Cr(II) ont été généralement obtenues par réduction sur cathode de mercure, à - 1,20 V de solutions d'alun de chrome dans H_2SO_4 N. Le titre en Cr^{2+} est déterminé en ajoutant, sous argon, un volume donné de la solution réduite à un excès de solution ferrique et en dosant Fe^{++} formé par $K_2Cr_2O_7$. Une préparation type fournit une solution environ 0,2 M en Cr^{2+} dans H_2SO_4 N.

Préparation de l'acétate chromeux : $CrCl_3$ est rapidement réduit par Zn en milieu acide ; la solution de $CrCl_2$ obtenue est ajoutée à un excès de solution concentrée et froide d'acétate de sodium ; l'acétate chromeux (cristaux rouges) précipite ; on filtre et lave le solide recueilli à l'eau froide, à l'alcool puis à l'éther ; toutes ces opérations ont lieu sous argon.

1.8. Analyse quantitative

L'analyse de C, N et H a été faite sous la direction de Mr DORME, responsable du service de microanalyse de chimie organique II.

K a été dosé par gravimétrie du tétraphénylborate ou par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide d'un appareil Jobin et Yvon.

Cl a été dosé par argentimétrie.

Cr a été dosé par spectrophotométrie à l'état de chromate ; l'oxydation est effectuée par H_2O_2 en milieu alcalin (KOH 0,05 M) ; l'excès de H_2O_2 est ensuite détruit par ébullition. CrO_4^{--} possède une bande d'absorption caractéristique à 370 nm (ε = 4815).

Al et Cu ont été dosés par gravimétrie de l'oxinate[9].

Fe a été dosé par spectrophotométrie par la méthode à l'orthophénantroline[9].

La détermination de Co et Rh dans les complexes *cis* et *trans* $K[Co(IDA)_2]$ et *trans* $K[Rh(IDA)_2]$ a été faite par comparaison avec les spectres publiés.

Chapitre 2 .

Préparation et étude des aminodiacides utilisés .

2.1. PREPARATION

2.1.1. Généralités

Les aminodiacides utilisés au cours de ce travail ont tous été préparés par la méthode générale qui consiste à faire réagir le chloracétate de sodium sur l'amine primaire, en milieu faiblement alcalin.

Une préparation type est conduite de la façon suivante : on neutralise 2 moles d'acide monochloracétique (189 g) par de la soude concentrée (200 ml de lessive de soude 10 N), en présence de phtaléine, et en refroidissant afin d'éviter une élévation de température qui favoriserait l'hydrolyse de l'acide chloracétique en acide glycolique ; le monochloracétate de sodium se dépose en partie.

L'amine (1 mole) est ensuite ajoutée goutte à goutte ; quoique la réaction soit exothermique, il faut parfois chauffer légèrement pour faciliter son démarrage. En raison de la libération de 2 moles d'acide chlorhydrique, le mélange devient acide, et comme la réaction ne s'effectue qu'en milieu faiblement alcalin, on ajoute de la soude concentrée afin que le pH reste voisin de 8 (contrôle par la phtaléine ou papier pH) ; le refroidissement du mélange marque la fin de la réaction.

2.1.2. Séparation des aminodiacides

Trois méthodes ont été utilisées, selon la solubilité dans l'eau de l'aminodiacide.

2.1.2.1. Séparation de l'acide benzylaminodiacétique (H_2BIDA) et des acides 2- et 4- picolylaminodiacétiques (H_2L_o et $(H_3L_p)Cl$)

Ces trois ligands étant peu solubles dans l'eau (environ 0,1 mole/l pour les acides picolylaminodiacétiques), ils peuvent être séparés par acidification directe du mélange obtenu en (2.1.1.) : on ajoute goutte à goutte une quantité de HCl équivalente à la quantité de soude employée dans le seconde partie de la préparation ; la sursaturation est fréquente et, lorsqu'elle cesse, il y a parfois prise en masse du mélange. La purification est aisée en raison de la grande différence de solubilité à chaud et à froid des acides ; plusieurs recristallisations sont cependant nécessaires dans le cas de $(H_3L_p)Cl$.

Les acides purs se présentent sous forme de solides blancs ; l'acide 2-picolylaminodiacétique cristallise facilement sous forme d'aiguilles ou de fines paillettes rectangulaires.

2.1.2.2. Séparation de l'acide 3-picolylaminodiacétique (H_2L_m)

Le mode opératoire précédent ne permettant pas de faire cristalliser H_2L_m, on ajoute au mélange obtenu en (2.1.1.), un léger excès de $CuCl_2$, en ajustant le pH à 5 par addition de soude ; le complexe CuL_m, peu soluble, précipite ; il est recueilli et recristallisé dans l'eau. Une solution chaude de ce composé est ensuite traité par H_2S jusqu'à précipitation totale de CuS, ce qui conduit ainsi à une solution pure de H_2L_m, qu'on n'a pu faire cristalliser.

2.1.2.3. Séparation des acides alkylaminodiacétiques

Ces derniers sont très solubles dans l'eau, et par acidification directe de la préparation, on obtient un mélange de ligand et de NaCl très difficile à purifier. Leurs sels de baryum étant par contre très peu solubles dans l'eau, on a ajouté au mélange obtenu en (2.1.1.) une solution chaude de la quantité théorique de $BaCl_2.2H_2O$ (1 mole, soit 244 g), en agitant énergiquement. Le sel de baryum précipite ; on le filtre, lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, et sèche à poids constant à 70°C. Après l'avoir mis en suspension dans environ 250 ml d'eau, on y ajoute goutte à goutte la quantité calculée de H_2SO_4 3M ; le mélange est ensuite porté quelques

minutes à l'ébullition ; après refroidissement et décantation, la liqueur surnageante est prélevée et filtrée jusqu'à obtention d'une solution limpide ; par concentration l'aminodiacide cristallise.

2.1.3. Résultats

L'analyse des ligands préparés est en accord avec les formules proposées dans le tableau 1. (Dans le cas du dérivé n° IX, l'analyse a porté sur le complexe CuL_m).

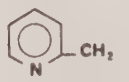
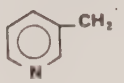
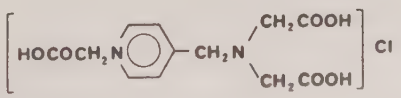
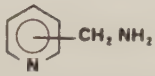
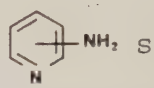
	$RN(CH_2COOH)_2$ R	notation
I	H	H_2IDA (ou H_2Z)
II	CH_3	H_2MIDA
III	C_2H_5	H_2EIDA
IV	$HOCH_2CH_2$	$H_2(HIDA)$
V	nC_3H_7	H_2PIDA
VI	$CH_2=CHCH_2$	H_2AIDA
VII	$C_6H_5CH_2$	H_2BIDA
VIII		H_2L_o
IX		H_2L_m
X		$(H_3L_p)Cl$

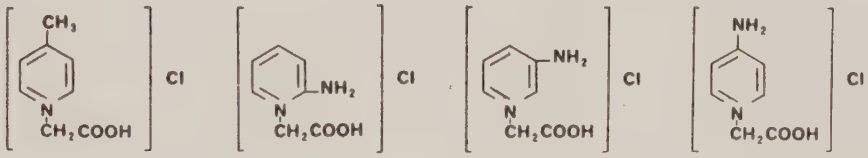
Tableau 1 :

(l'acide aminodiacétique (I) n'a pas été préparé et provenait de la firme Fluka).
Les composés II, III, IV, V et VII étaient déjà connus (voir[2]) ; VIII a été préparé indépendamment de Irving[1,2] ; quant à IX et X, ils ne semblent pas avoir été décrits jusqu'à présent.

La méthode utilisée appelle un certain nombre de remarques.

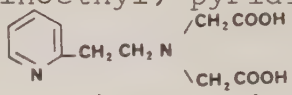
a) Les picolylamines  renferment deux centres nucléophiles susceptibles de réagir avec $ClCH_2CO_2^-$; on constate cependant que l'atome d'azote pyridinique n'a réagi que dans le cas de la 4-picolylamine. Cette réactivité se retrouve avec la 4-picoline qui réagit mole à mole avec $ClCH_2CO_2^-$; l'acidification du mélange permet de séparer des cristaux du composé XI (tableau 2).

b) Dans le cas des pyridylamines  seul l'atome d'azote pyridinique réagit avec $ClCH_2CO_2^-$ car les propriétés basiques du substituant (NH_2) sont très faibles ; on sépare ainsi, après acidification à pH 2, les composés XII, XIII et XIV (tableau 2).



XI XII XII XIV

Tableau 2

c) La réaction entre la 2-(2-aminoéthyl)-pyridine et $ClCH_2CO_2^-$ n'a pas permis de séparer le composé  ; après précipitation d'un sel de baryum (Cf. 2.1.2.3.) et traitement de ce dernier par H_2SO_4, on a seulement obtenu l'acide aminodiacétique (I).

d) L'hydrolyse partielle de $ClCH_2CO_2^-$ tend à diminuer les rendements. La part des produits secondaires est plus importante dans le cas des picolylamines ; en particulier, il se forme concurrement à $(H_3L_p)Cl$ un composé intensément coloré en vert en milieu alcalin ; il faut plusieurs recristallisations du produit brut avant d'obtenir le ligand pur (solide blanc). Les rendements sont malgré tout assez bons (≃ 50 %).

e) La méthode est générale et s'applique également à la préparation de H_4EDTA et de ses homologues. On a ainsi préparé l'acide propanediaminetétracétique (H_4BDTA)[10] et l'acide butanediaminetétracétique (H_4BDTA)[11].

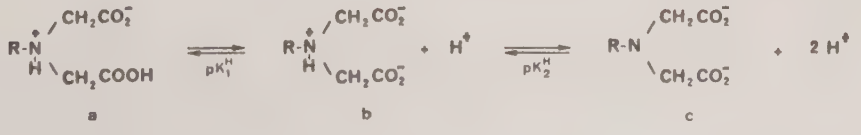
2.2. *Structure des acides aminodiacétiques*

Les composés présentés dans le tableau 1 sont, à l'exception de $(H_3L_p)Cl$, des diacides de formule générale H_2A. L'examen des courbes de titrage (figures 2 et 3) montre que les deux domaines d'acidité sont bien séparés ; les valeurs calculées pour les pK sont reportées dans le tableau 3.

ligand	pK_1^H	pK_2^H	pK_3^H	Conditions
H_2IDA	2,54	9,12		$\mu = 0,1$; $\Theta = 30°C$ (5)
H_2MIDA	2,71	10,03		$\mu = 0,1$; $\Theta = 21°C$ (26)
H_2EIDA	2,57	10,02		
$H_2(HIDA)$	1,96	8,78		$\mu = 0,1$; $\Theta = 30°C$ (5a)
H_2PIDA	2,45	10,09		
H_2AIDA	2,45	9,28		
H_2BIDA	2,30	8,91		$\mu = 0,1$; $\Theta = 20°C$
H_2L_o	3,05	8,22		
H_2L_m	2,80	5,85		
$(H_3L_p)Cl$	≃ 1,70	2,65	5,50	

Tableau 3

Si l'on exclut, pour commencer, les dérivés pyridiniques, on constate que pK_1 est compris entre 2 et 3, et pK_2 entre 9 et 10. La valeur de pK_1 est conforme à la valeur attendue pour un groupe carboxylique (entre 1 et 6 dans l'eau), alors que celle de pK_2 s'apparente aux valeurs obtenues pour les acides conjugués des amines. Ces observations confirment la structure dipolaire des acides alkylaminodiacétiques, dont l'ionisation, en solution aqueuse procède selon le schéma :



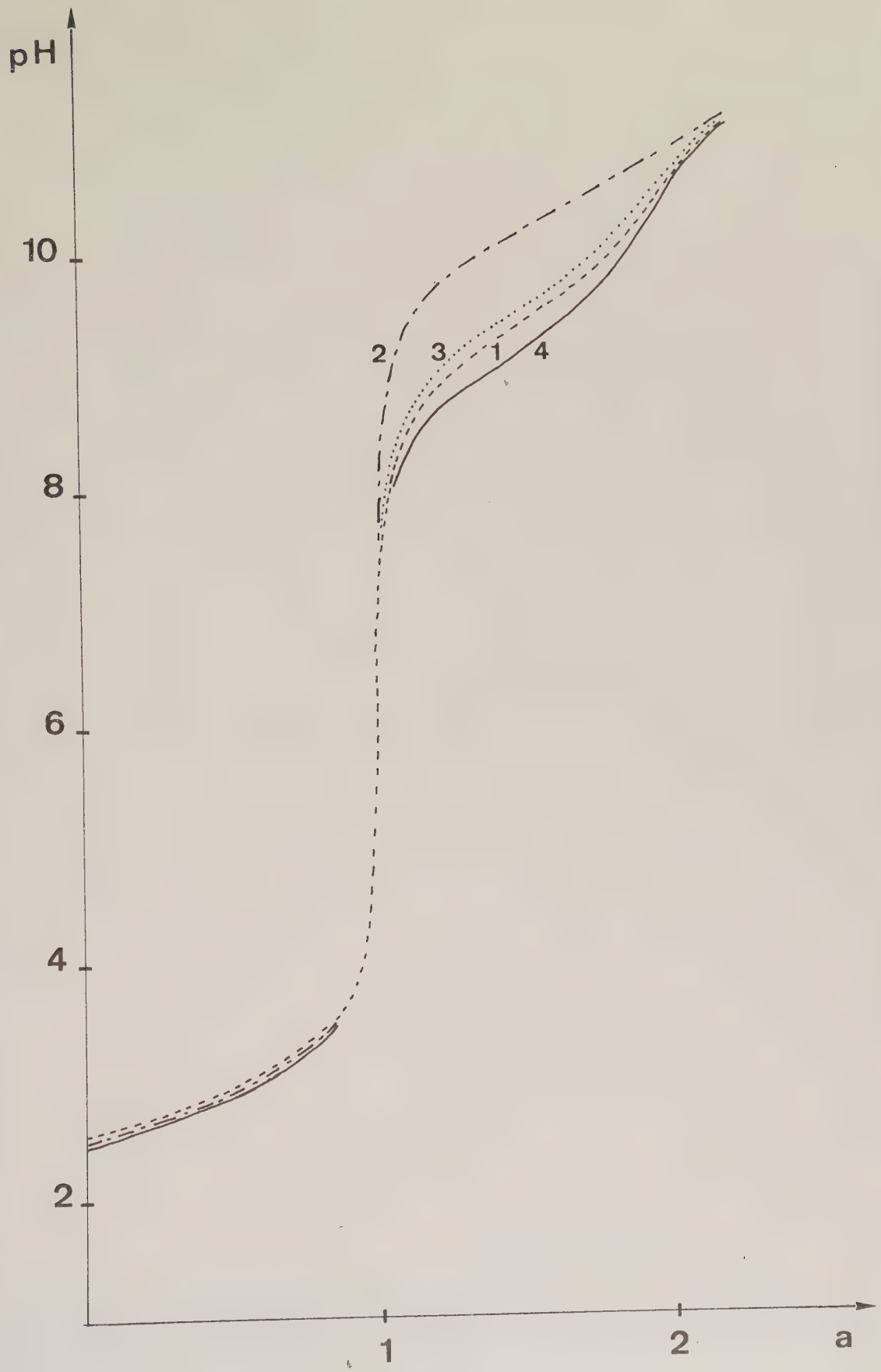


Figure 2 : Courbes de titrage
de l'acide aminodiacétique et de ses dérivés :
1 : H_2IDA ; 2 : H_2PIDA ; 3 : H_2AIDA ; 4 : H_2BIDA

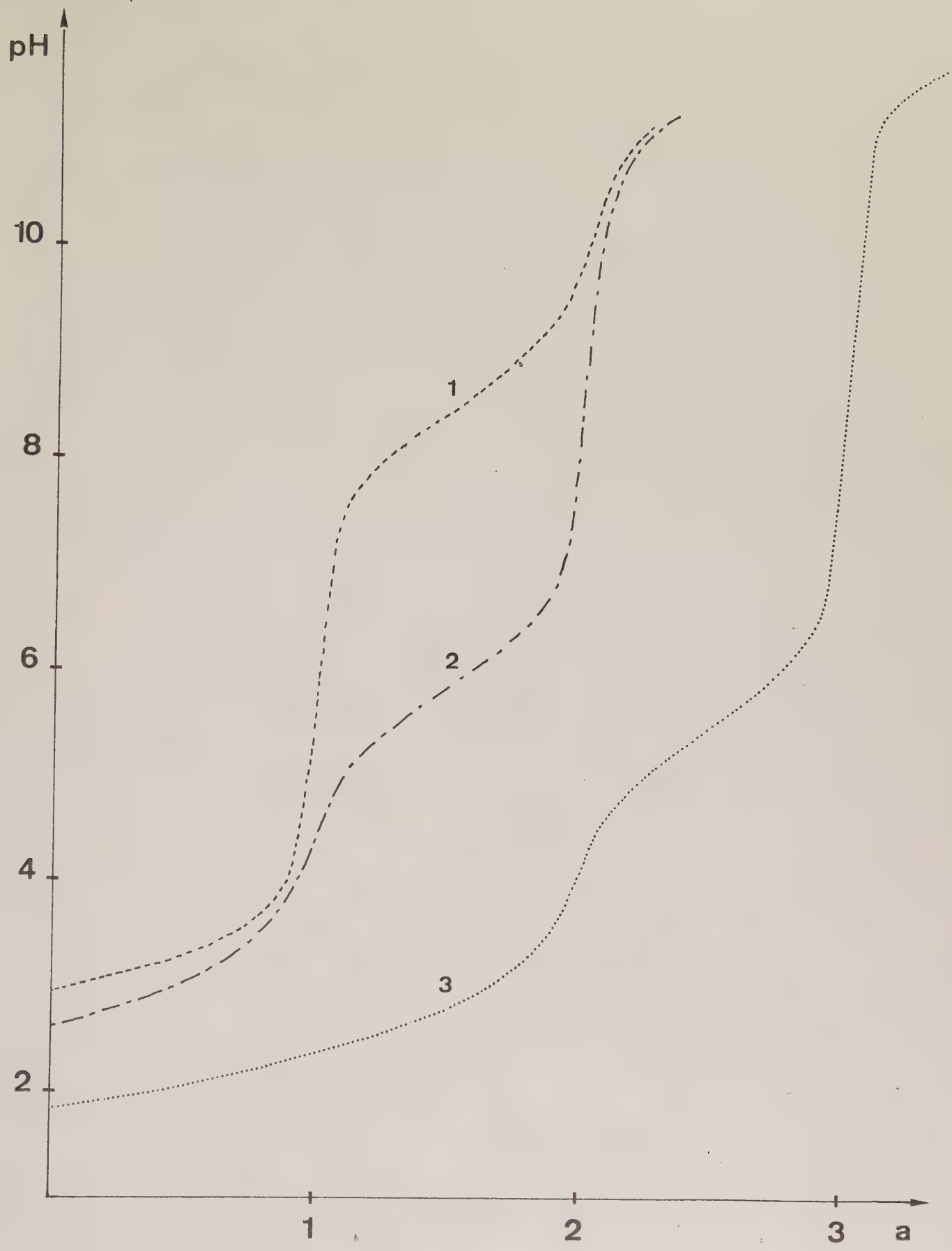


Figure 3 : Courbes de titrage des acides picolyaminodiacétiques

1 : H_2L_o ; 2 : H_2L_m ; 3 : $(H_3L_p)Cl$

L'étude des spectres IR dans le domaine 4000 - 250 cm^{-1} nous a permis de montrer que la structure dipolaire (a) persiste à l'état solide pour les dérivés de l'acide aminodiacétique[3]. Un résultat identique avait été obtenu pour l'acide aminodiacétique lui-même par NOVAK et Coll.[12].

Les spectres des différents acides H_2A ont même allure générale (figure 4) et rappellent ceux des sels acides du type $[KH(RCO_2)_2]$: on constate l'absence vers 3000 cm^{-1} du large massif qui caractérise les acides normalement associés (liaisons -COOH... HOOC-) ; on note par contre l'existence d'une bande large centrée à 2400 cm^{-1} environ et la présence d'un fond continu d'absorption entre 400 et 1800 cm^{-1}. L'absence, dans certains cas (H_2AIDA, H_2BIDA, H_2L_O ...) de la bande COO^- s'explique par l'existence d'une liaison hydrogène très forte entre les groupements COOH et COO^-[3,12].

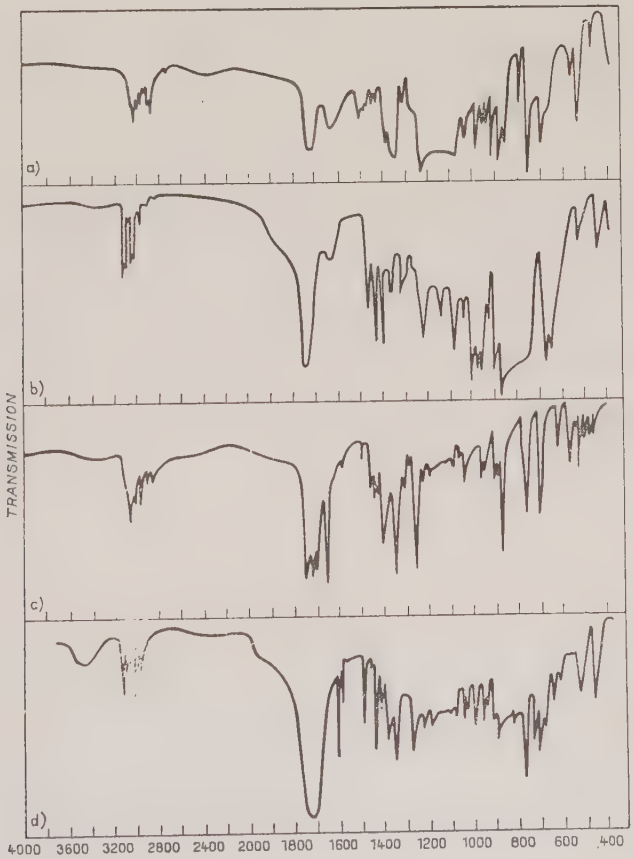
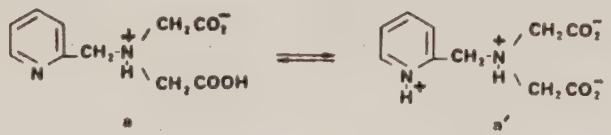


Figure 4 : a) H_2PIDA ; b) H_2AIDA ; c) H_2BIDA ; d) H_2L_O
Spectres IR de quelques dérivés de l'acide aminodiacétique

En ce qui concerne les acides picolylaminodiacétiques, leur structure dipolaire est également certaine et il ne fait aucun doute que pK_2, pour H_2L_o et H_2L_m, et pK_3, pour $(H_3L_p)Cl$, sont relatifs à l'ionisation de la fonction $-\overset{+}{N}H\begin{matrix}CH_2CO_2^- \\ CH_2CO_2^-\end{matrix}$. Cependant, il reste à savoir si dans le cas de H_2L_o et H_2L_m, pK_1 correspond à l'ionisation d'un groupe carboxylique ou à celle de l'ion pyridinium ; il est possible qu'on ait, en solution, un équilibre entre les deux formes tautomères a et a'.



a a'

2.3. Comportement électrochimique des acides picolylaminodiacétiques

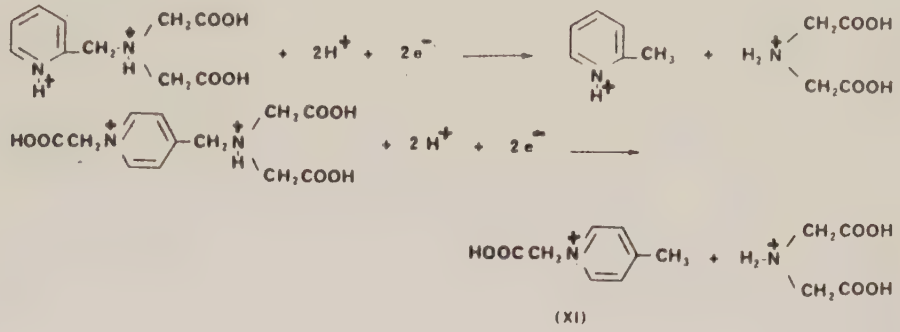
Parmi les aminopolyacides étudiés au cours de ce travail, les acides picolylaminodiacétiques se distinguent par la propriété d'être assez facilement réduits, par voie chimique ou électrochimique, en acide aminodiacétique et picoline. Nous envisagerons ici leurs propriétés électrochimiques dont la connaissance est utile à l'étude de leur comportement vis à vis des ions métalliques réducteurs (Cf. chapitre 5).

2.3.1. Description et interprétation des polarogrammes

Comme les picolylamines dont ils dérivent[13], les acides picolylaminodiacétiques sont réductibles à l'électrode à goutte de mercure. La facilité de réduction décroît dans l'ordre : $(H_3L_p)Cl > H_2L_o > H_2L_m$.

En milieu acide, $(H_3L_p)Cl$ et H_2L_o sont, l'un et l'autre, caractérisés par une vague de diffusion notée A. Les $E_{1/2}$ sont égaux à - 1,00 V et - 1,29 V à pH 5.

La réduction sur cathode de mercure montre que A correspond à l'échange de $2e^-$ et qu'il y a rupture de la liaison C-N, comme dans le cas des picolylamines[13]. En milieu HCl 1 M, les réactions s'écrivent :



(XI)

La 2-picoline et le composé XI ont été mis en évidence et dosés par spectroscopie U.V. ; l'acide aminodiacétique a été dosé, à pH 5, à l'état de complexe $Cr(IDA)_2^-$ (étudié au chapitre 3).

Le comportement polarographique des deux ligands se modifie en milieu alcalin. Dans le cas de H_2L_o, A est suivie d'une grande vague, notée C, partiellement dédoublée et proche de la décharge des ions H^+. La hauteur de A reste constante jusque pH 6,50 et décroît ensuite pour s'annuler vers pH 8,50 (figure 5). Seule reste alors la vague C dont la hauteur continue de diminuer lorsque le pH augmente ; C disparaît totalement vers pH 12.

Pour $(H_3L_p)Cl$, A diminue à partir de pH 8 au profit d'une vague B, plus négative, la somme A+B restant constante et égale à $2e^-$. B existe seule à partir de pH 12 (figure 7).

Les courbes de variation de la hauteur de A en fonction du pH (figures 5 et 6) sont typiques d'un caractère cinétique résultant d'une recombinaison de H^+. Dans le cas de H_2L_o, la forme protonée seule est réductible, la vague C paraissant surtout être une vague catalytique de décharge des ions H^+ ; pour $(H_3L_p)Cl$, par contre, les deux formes, protonée (vague A), et non protonée (vague B), sont réductibles. Les pK apparents sont voisins de 7,75 (H_2L_o) et 10 ($(H_3L_p)Cl$).

La vitesse de recombinaison des ions H^+ étant très grande, le pK apparent est certainement très supérieur au pK réel ; on le vérifie avec $(H_3L_p)Cl$:

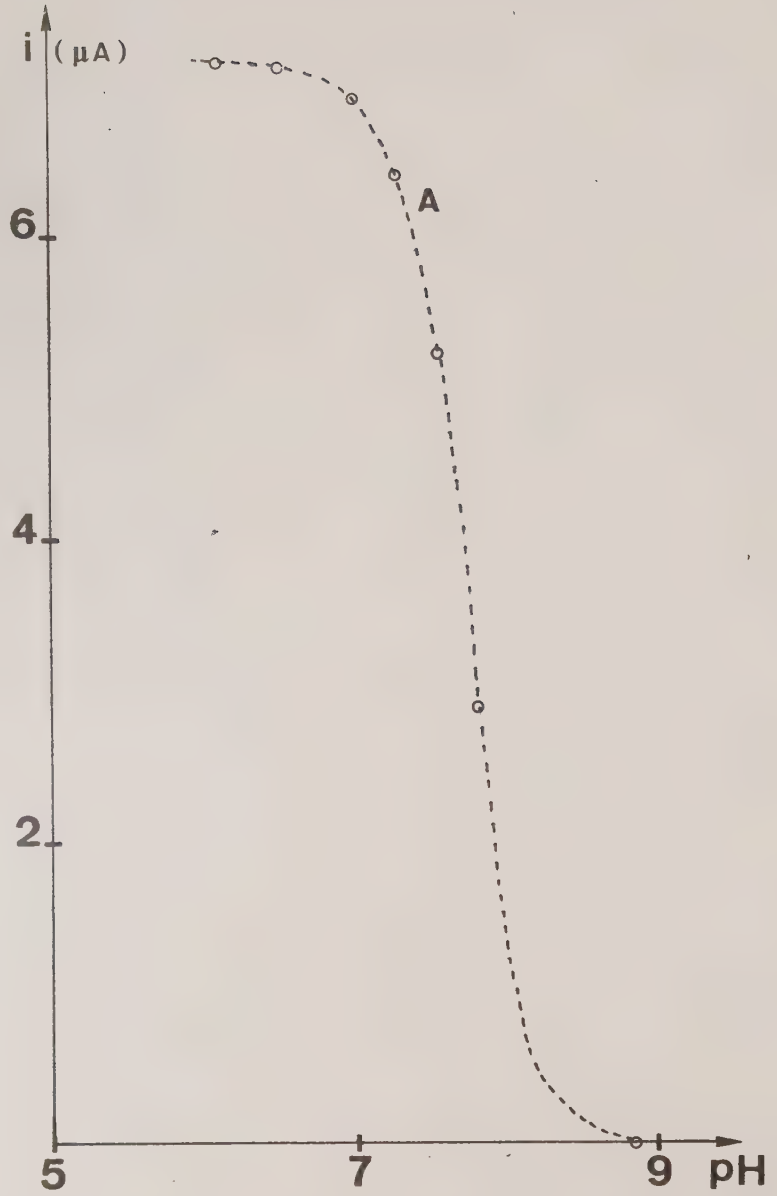


Figure 5 : Variation de la hauteur de la vague A de H_2L_0 en fonction du pH
(c = 10^{-3}M ; µ = 0,5 (NaCℓ) ; Θ = 20°C)

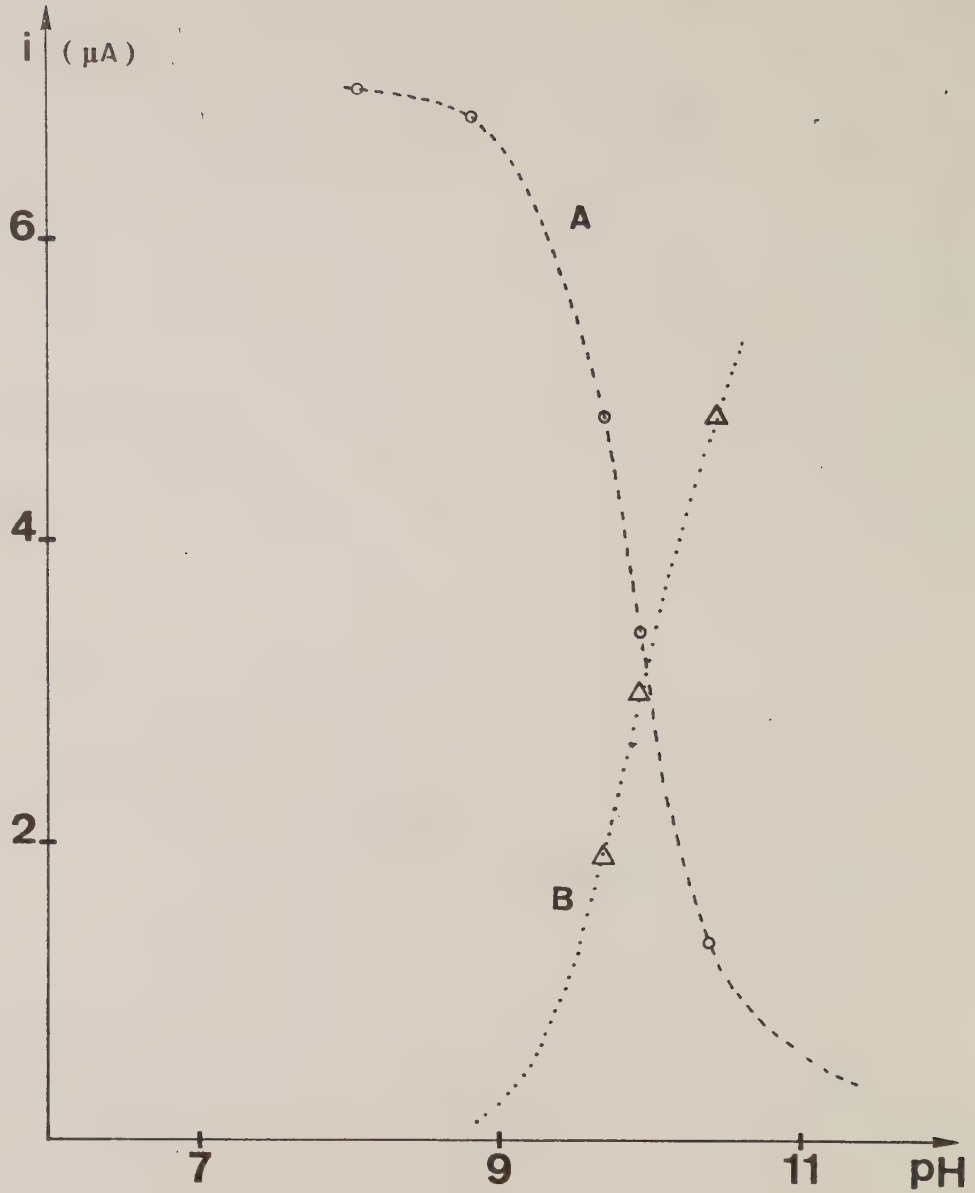


Figure 6 : Variation des hauteurs des vagues A et B de $(H_3L_p)Cℓ$ en fonction du pH
(c = 10^{-3}M ; µ = 0,5 (NaCℓ) ; Θ = 20°C)

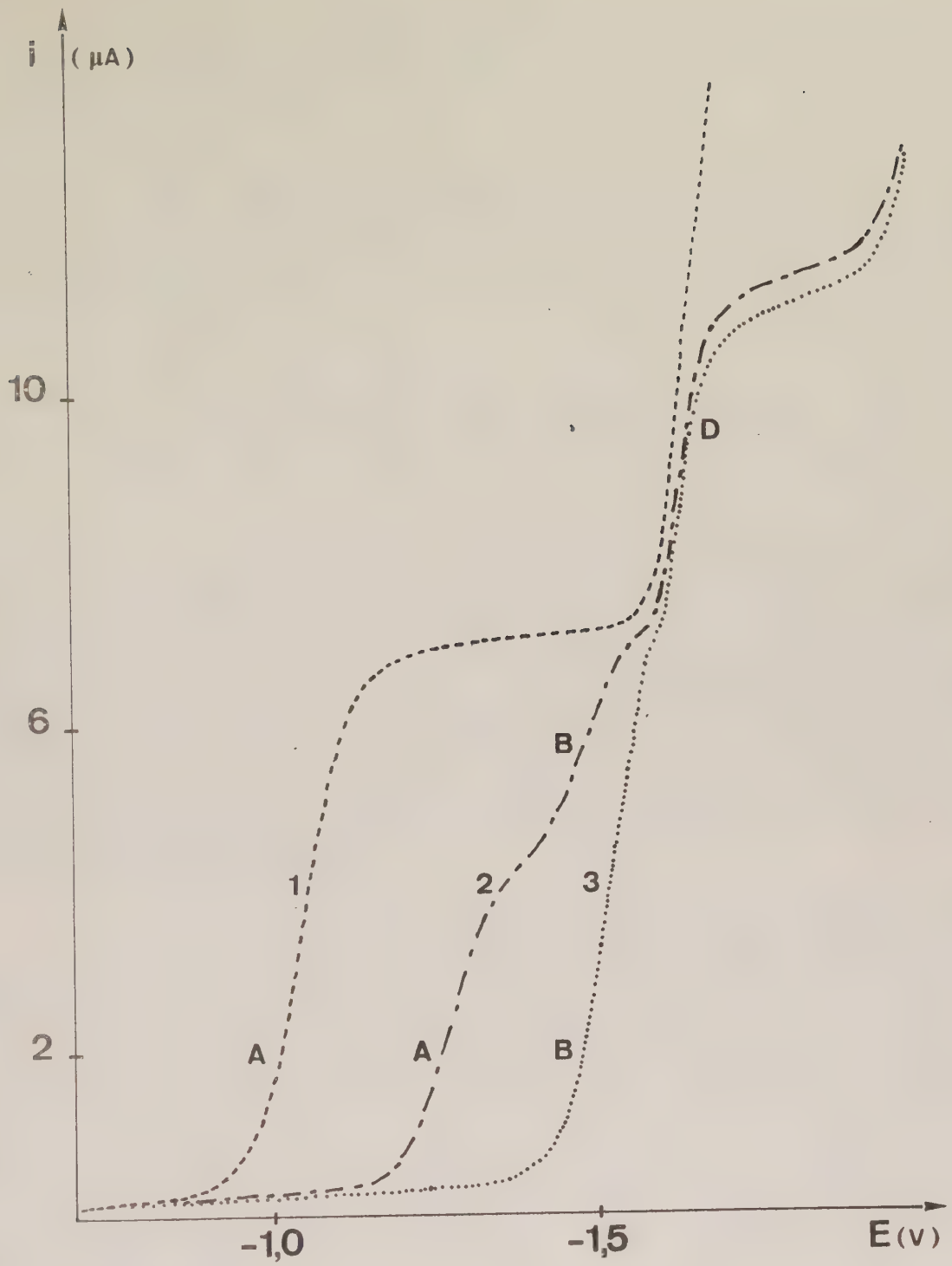
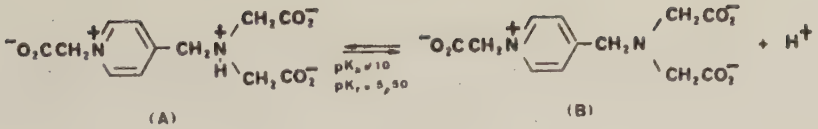
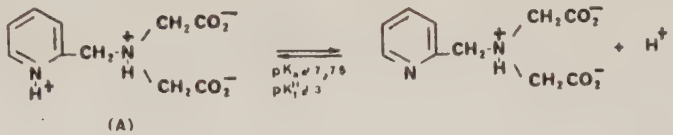


Figure 7 : Polarogrammes de $(H_3L_p)Cl$ en fonction du pH
1 : pH = 5,50 ; 2 : pH = 10 ; 3 : NAOH N



(A) (B)

La valeur relativement faible obtenue pour H_2L_o (≃ 7,75, alors que la pK_2 de ce ligand est égal à 8,22) laisse penser que la recombinaison concerne, dans ce cas, l'atome d'azote pyridinique plutôt que l'atome d'azote de la chaine :



(A)

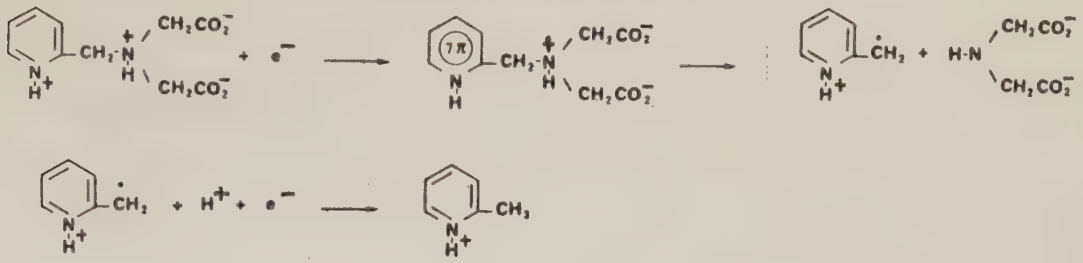
Le comportement polarographique de H_2L_m est plus confus que celui de ses homologues. A pH < 4, il n'y a pas de vague avant la décharge, très avancée, des H^+. Quand le pH augmente, on voit apparaître une vague A de $2e^-$ qui paraît analogue à la vague A de H_2L_o et $(H_3L_p)Cl$, immédiatement suivie d'une grande vague C très proche de la décharge des ions H^+. C diminue quand le pH augmente et disparaît vers pH 9 ; seule persiste alors A qui reste constante jusque dans NaOH N.

Pour complèter la description du comportement polarographique des acides picolylaminodiacétiques, il faut ajouter que dans le cas de $(H_3L_p)Cl$, B est suivie d'une vague D, un peu moins haute que B (figure 7). Le sel de pyridinium XI possède une vague identique à D. D est donc attribuée à la réduction de XI formé par réduction au niveau de B. Les cations pyridinium récemment étudiés par VOLKE[14] possèdent une vague analogue.

2.3.2. *Mécanisme de la réduction électrochimique*

VOLKE[13] n'a pas proposé de mécanisme pour la réduction des picolylamines. Par contre ZUMAN[15] a étudié, avec les composés $R'COCH_2\overset{+}{N}R_3$, un autre exemple de réduction de liaison simple C-N et a suggéré qu'elle procède (comme la réduction électrochimique des liaisons carbone-halogène) selon une substitution réductive : attaque du réactif nucléophile (e^-) sur le carbone porteur de la fonction amine.

Pour les acides picolylaminodiacétiques, il semble toutefois plus probable que l'électron vienne d'abord occuper une orbitale vacante (π^*) du noyau pyridinique



L'étude du comportement électrochimique des complexes formés par ces ligands ne permet pas de trancher définitivement en faveur de l'un des mécanismes. En règle générale, on constate que la réduction du ligand n'est guère affectée par la coordination, ce qui constituerait plutôt un argument en faveur du second mécanisme. Un problème nouveau se pose cependant lorsque l'ion métallique est électroactif dans le même domaine que le ligand ; c'est le cas, notamment, des complexes de Cr^{3+}.

En milieu acide, $CrL_O(H_2O)_2^+$ (Cf. 3.2.2.) possède une vague unique de $3e^-$, à peu près au même potentiel que le ligand libre ; quand on élève le pH, elle se dédouble en une première vague de $1e^-$, suivie d'une seconde de $2e^-$. Ce comportement peut s'expliquer en supposant que l'ion métallique dispose d'une orbitale e_g (vacante), d'énergie moins élevée que l'orbitale vacante du noyau pyridinique (en milieu peu acide). La situation semble par contre inversée pour $Cr(L_p)_2^-$. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 5.

Chapitre 3 .

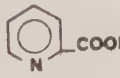
Structure et réactivité des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides .

(Une partie de ce chapitre a fait l'objet des communications suivantes :

- Mécanisme de la coordination de Cr(III) avec l'acide aminodiacétique (P. SOUCHAY et P. GOUZERH) XIIe Conférence Internationale sur la Chimie de Coordination, Sydney, 1969.

- Compétition entre coordinats et groupements hydroxyles dans les complexes de chrome (III) et d'aminopolyacides (P. SOUCHAY, P. GOUZERH et A. RICARD). Colloque International du C.N.R.S., Paris, 1969. Cf. Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination, C.N.R.S., Paris, 1970, p. 289).

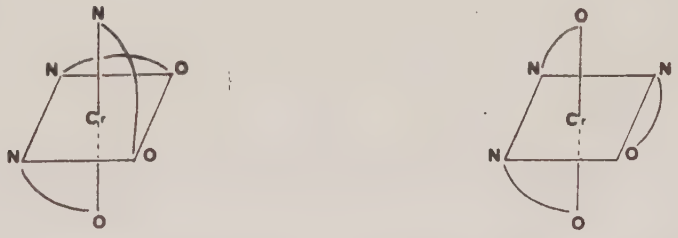
3.1. INTRODUCTION

On s'est intéressé depuis longtemps aux complexes de Cr(III) avec l'E.D.T.A. d'une part, la glycine ($H_2NCH_2CO_2H$ = gl H) et l'acide picolinique  d'autre part.

Le premier de ces ligands possède des propriétés chélatantes exceptionnelles et le chélate Cr(III) - EDTA, comme ceux d'autres métaux, a été particulièrement étudié. Préparé pour la première fois par BRINTZINGER et coll[16] qui lui attribuaient la formule $H[Cr(EDTA)]$, il a été étudié peu après par SCHWARZENBACH et BIEDERMAN [17] qui ont montré que sa formule correcte est $Cr(HEDTA)H_2O$. Remis en solution, il donne successivement, par alcalinisation : $Cr(EDTA)H_2O^-$, $Cr(EDTA)OH^{2-}$ et $Cr(EDTA)(OH)_2^{3-}$ [17 à 19]. L'existence d'un complexe $Cr(EDTA)^-$, ou $EDTA^{4-}$ serait hexacoordinateur, est controversée[20,21].

D'un autre côté, l'intérêt manifesté très tôt pour picH et glH s'explique en grande partie par leur aptitude à former des complexes "internes" (selon la terminologie proposée par DELEPINE) ; gl^- et pic^- sont des ligands particulièrement efficaces pour les ions métalliques dont la coordinence est égale au double de la valence : ainsi les ions trivalents dont la coordinence usuelle est 6 forment-ils aisément des chélates du type $M^{III}L_3$ ($L^- = gl^-$ ou pic^-). L'ébullition d'une solution alcalinisée de $CrCl_3$ et glH (ou picH) conduit cependant à un mélange de précipités ; les premiers, LEY et FICKEN[22,23] en ont séparé les complexes CrL_3 (rouge) et $CrL_2OH \cdot \frac{1}{2} H_2O$. On a montré depuis que ce dernier possède une structure dimère : .

D'autre part, la détermination, toute récente[24] de la structure de $Cr(gl)_3$ a confirmé la structure *cis*-faciale (figure 8) qui lui avait été attribuée à partir de critères spectroscopiques[25]. L'existence de l'isomère *trans*-méridional (figure 8) décrit par ISRAILY[25] demande encore confirmation.



cis (facial) *trans* (méridional)

Figure 8 : les deux structures possibles des chélates CrL_3 ($L^- = gl^-$ ou pic^- ; on n'a représenté que les atomes coordinateurs).

Le mécanisme du "tannage au chrome" a conduit de nombreux Auteurs à élucider la nature des composés formés entre Cr(III) et les acides aminés naturels (glycine, alanine...) en milieu plus acide : pH < 3 ; leurs conclusions ne s'accordent guère. A côté des chélates $CrL(H_2O)_4^{2+}$, $CrL_2(H_2O)_2^+$ et CrL_3 (ce dernier très peu soluble), on a proposé la formation d'une série de complexes du type $Cr(glH)_n(H_2O)_{6-n}^{3+}$ où le ligand est monocoordinateur ; pour les uns, il serait lié à Cr par la fonction amine, pour les autres, au contraire, par la fonction CO_2^-.

L'étude des complexes de Cr(III) et d'aminodiacides est beaucoup plus récente. Les premiers travaux sur cette question semblent être ceux de N. ISRAILY[25 à 28] effectués en partie dans notre laboratoire. Nous avons poursuivi l'étude de ces systèmes en l'étendant aux milieux alcalins ; nous nous sommes d'abord attachés à identifier et à caractériser l'ensemble des composés mononucléaires qui s'y forment, et qu'on peut classer en deux groupes : les composés stables existant en milieu acide, et les composés hydroxo qui n'apparaissent qu'intermédiairement en solution car ils évoluent plus ou moins rapidement en formant des composés polynucléaires. Nous nous sommes ensuite efforcés de préciser la constitution de ces derniers.

Récemment, WEYH et HAMM[10] et TSUCHIYA et coll[29,30] ont préparé et étudié des complexes de Cr(III) avec l'acide aminodiacétique et certains de ses dérivés. Ces Auteurs se sont limités aux milieux acides ; leurs résultats, notamment ceux qui concernent la structure des complexes 2/1 (voir 3.2.1.5) concordent avec les nôtres.

3.2. ETUDE DES ESPECES MONONUCLEAIRES STABLES

3.2.1. Système Cr(III)-H_2IDA. Comparaison avec d'autres ligands tricoordinateurs

Les travaux antérieurs ont montré que H_2IDA est habituellement tricoordinateur ; la coordinence de Cr(III) étant 6, on peut s'attendre à l'existence de complexes 1/1 et 2/1. Nous avons effectivement mis ceux-ci en évidence par potentiométrie, spectrophotométrie et polarographie, et les avons obtenus à l'état pur (en solution pour le premier, en solution et à l'état solide pour le second).

Les réactions de substitution mettant en jeu Cr(III) sont le plus souvent très lentes, à tel point que plusieurs semaines sont parfois nécessaires pour que les équilibres soient atteints à température ordinaire. A 70°C, par contre, il suffit de quelques jours ; les solutions étudiées ont donc été maintenues à l'étuve, à 70°, pendant le temps nécessaire à l'établissement de leur équilibre (une semaine environ, leurs propriétés n'évoluant plus au-delà).

3.2.1.1. Etude spectrophotométrique

L'application de la méthode des variations continues à pH 2 démontre la formation d'un composé à rapport ligand/Cr = 1/1 ; mais la forme dissymétrique de la courbe des écarts (figure 9) suggère l'existence d'un second complexe plus riche en ligand.

3.2.1.1. Etude potentiométrique

Le principe de la méthode (voir chapitre 1) consiste à titrer par une base des mélanges correspondant à des rapports ligand/Cr variables. En raison de la lenteur des réactions, on porte à l'ébullition, pendant 1 à 2 heures, différents mélanges d'un sel de Cr(III) (chlorure ou nitrate) et de ligand ; ces solutions ramenées ensuite à température ordinaire et ajustées au volume voulu, servent à préparer, par alcalinisation progressive, des séries de solutions qui sont notées A_r^x : l'indice r désigne le rapport ligand/Cr et caractérise la série ; x précise, à l'intérieur de chaque série, le nombre d'équivalents OH^- ajoutés par mole de Cr. La force ionique est maintenue constante, et égale à 1, par addition de KCl ou KNO_3. Les solutions ainsi préparées sont portées à l'étuve pendant une semaine, puis ramenées à température ordinaire et aussitôt étudiées.

L'examen des courbes de titrage (figure 10) montre l'existence du complexe 2/1, car au-delà du rapport $[H_2IDA]/[Cr(III)] = 2$, le premier point d'équivalence est simplement décalé d'une quantité $\Delta x = \frac{r-2}{2}$, correspondant à la neutralisation de H_2IDA en excès.

L'allure des courbes de titrage ne prouve pas l'existence du composé 1/1 ; mais cette existence ayant été montrée par spectrophotométrie (voir aussi l'étude polarographique en 3.2.1.3.), on peut appliquer le traitement mathématique relatif au cas de deux complexes successifs 1/1 et 2/1.

On a étudié de la même façon le système Cr(III)-H_2PIDA.

Les courbes de formation $\bar{n} = f(pA)$ sont représentées sur la figure 11 ; les valeurs calculées pour les constantes de formation des complexes sont indiquées dans le tableau 4.

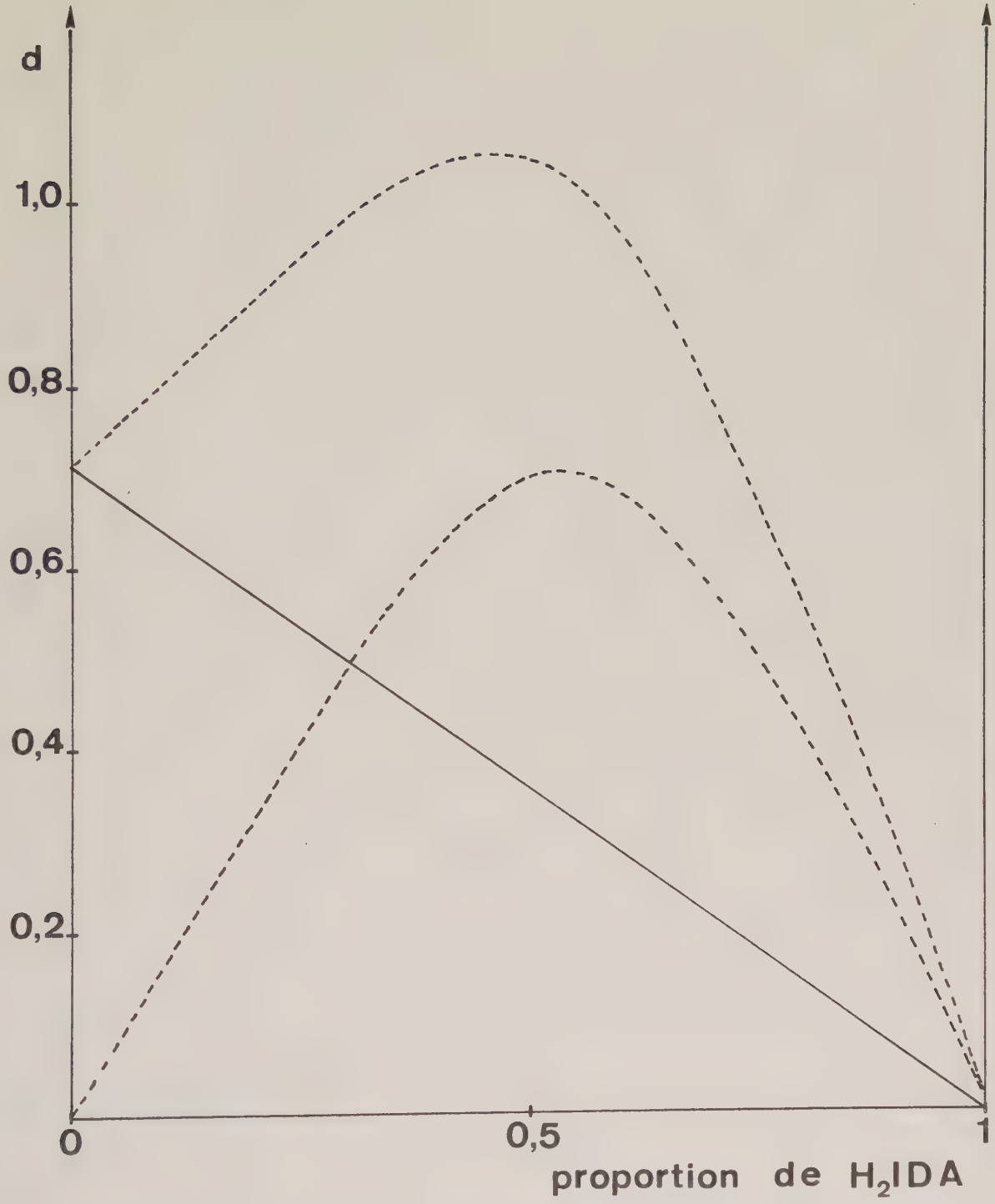


Figure 9 : Application de la méthode JOB au système Cr^{3+} - H_2IDA (pH = 2 ; λ = 390 nm)

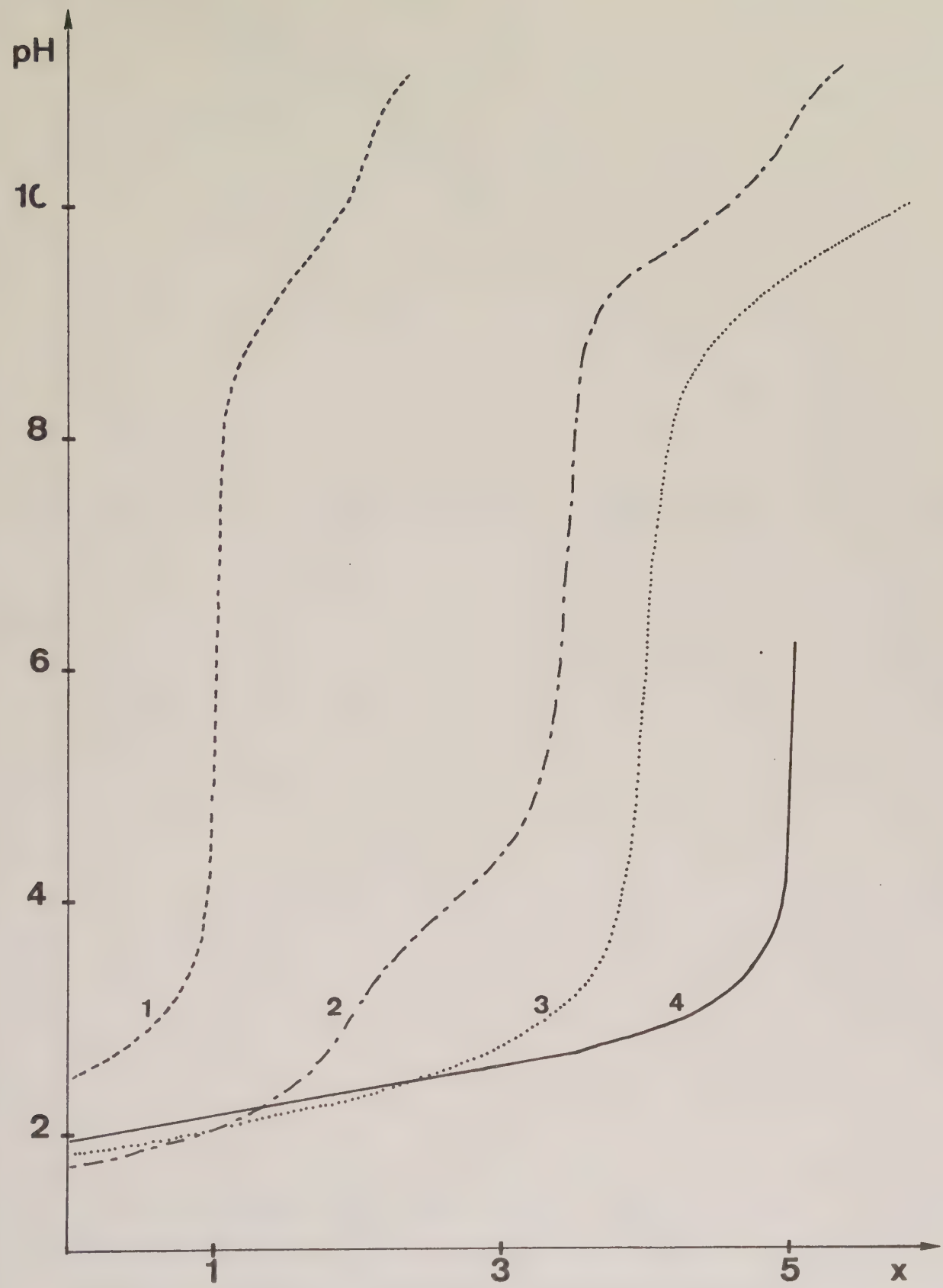


Figure 10 : Etude potentiométrique du système Cr^{3+} - H_2IDA

1 : $C_A = [H_2IDA] = 10^{-2}M$ 2 : $C_M = [Cr(H_2O)_6^{3+}] = 10^{-2}M$, $C_A = 10^{-2}M$

3 : $C_M = 10^{-2}M$, $C_A = 2.10^{-2}M$ 4 : $C_M = 10^{-2}M$, $C_A = 3.10^{-2}M$

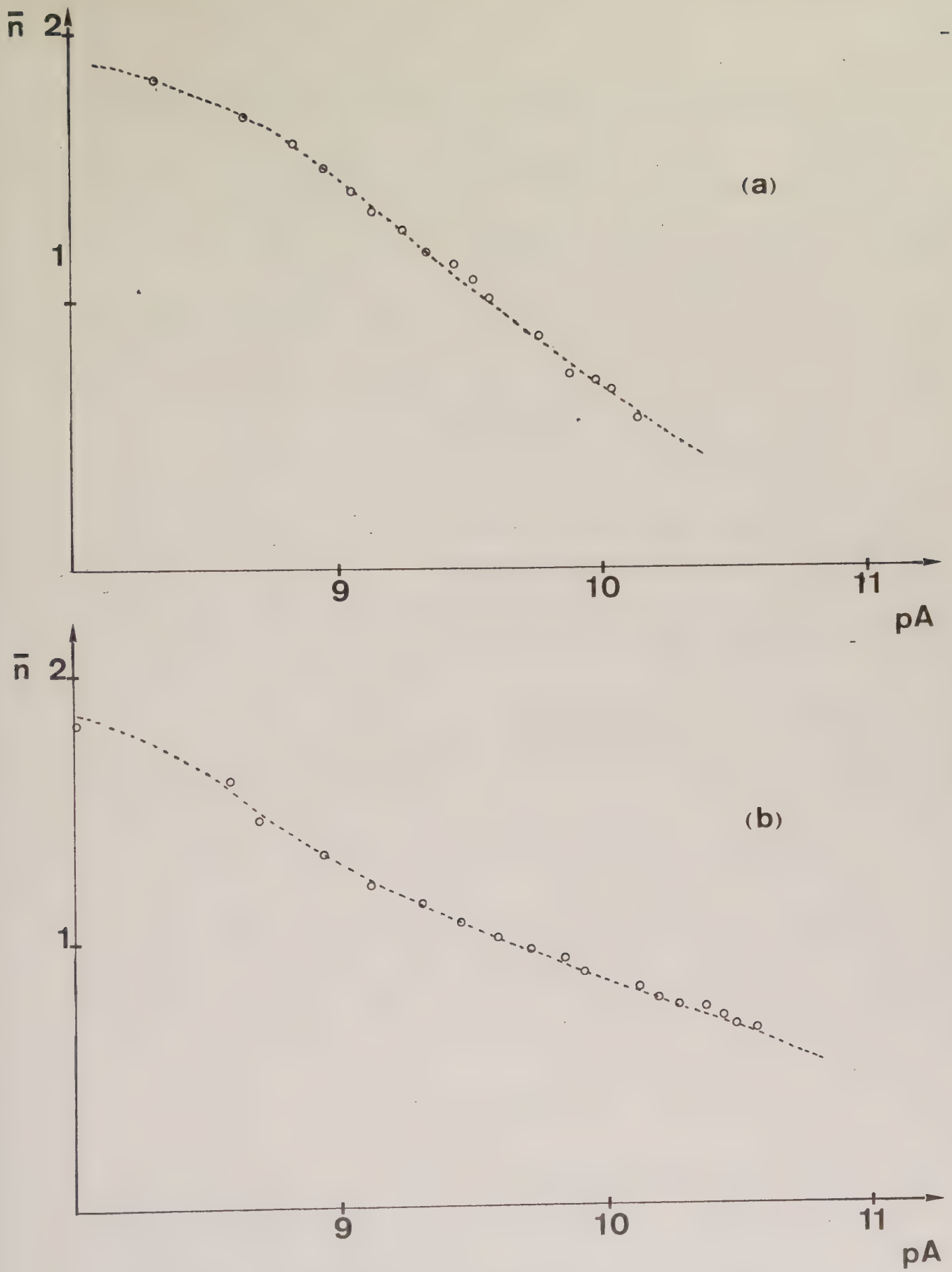


Figure 11 : Courbes de formation des systèmes

(a) Cr^{3+} - IDA^{2-}

(b) Cr^{3+} - $MIDA^{2-}$

ligand \ M = Cr^{3+}	log $K_{MA_2^-}$	log $K_{MA_2^-}$	Conditions
H_2IDA (pK_1^H=2,66 ; pK_2^H=9,32)	10,20	9,05	μ = 1 (KCl) Θ = 70°C
	10,90	10,50	μ = 0,1 Θ = 25°C [29]
H_2PIDA (pK_1^H=2,27 ; pK_2^H=9,95)	10,80	8,40	μ = 1 (KCl) Θ = 70°C

Tableau 4

On y a inclu les valeurs obtenues par TSUCHIYA et Coll[29] pour le système Cr^{3+} - IDA^{2-}. La différence des conditions ne permet pas une comparaison rigoureuse des résultats ; on remarquera toutefois que les valeurs calculées par les Auteurs japonais sont sensiblement plus élevées que les nôtres.

Il faut insister sur la difficulté d'obtenir des constantes de formation précises pour les complexes de Cr(III) (on n'en trouve d'ailleurs dans la littérature qu'un petit nombre, déterminées pour la plupart par TSUCHIYA, le problème consistant à atteindre l'équilibre dans des conditions aussi bien définies que possible.

Même si les mesures ne peuvent être considérées comme absolues, il est cependant légitime de comparer les constantes de stabilité relatives aux systèmes Cr^{3+} - IDA^{2-} et Cr^{3+} - $PIDA^{2-}$ car elles ont été déterminées dans les mêmes conditions. L'ordre de stabilité des complexes 1/1 :

PIDA > IDA,

est conforme aux prévisions ; la diminution de basicité du ligand constatée lorsqu'on passe de $PIDA^{2-}$ à IDA^{2-} doit, en effet, s'accompagner d'une diminution de la stabilité des complexes. Le tableau 5 compare le comportement complexant de IDA^{2-}, $MIDA^{2-}$ et $PIDA^{2-}$ vis à vis de quelques ions métalliques bivalents.

	H_2IDA[5] $pK_1^H=2,54$; $pK_2^H=9,12$		H_2MIDA[31] $pK_1^H=2,71$ $pK_2^H=10,03$	H_2PIDA[2] $pK_1^H=2,45$; $pK_2^H=10,09$	
	log K_{MA}	log $K_{MA_2^{--}}$	log K_{MA}	log K_{MA}	log $K_{MA_2^{--}}$
Cu^{++}	10,55	5,65	11,1	11,09	6,13
Ni^{++}	8,21	6,35		8,80	6,80
Co^{++}	6,95	5,34		7,55	5,85
Ca^{++}			3,8	3,4	2,0
Zn^{++}	7,03		7,7		
Cd^{++}	5,3		6,8		

Tableau 5 : (les constantes sont relatives à $\mu = 0,1$)

On retrouve le même ordre qu'avec Cr^{3+} :

PIDA(∿ MIDA) > IDA.

Cependant, les tableaux 4 et 5 conduisent à une interprétation trop simple; si la basicité de l'atome d'azote du ligand était le seul facteur en cause, l'ordre des ligands dans la série spectrochimique devrait être

IDA > PIDA(∿ MIDA),

puisque l'atome d'azote ne peut former qu'une liaison de coordination du type σ : or l'ordre expérimental (voir 3.2.1.5) est exactement l'inverse . Il semble d'ailleurs que ce résultat soit tout à fait général : la substitution d'un groupe alkyle à un atome d'hydrogène porté par un atome d'azote engagé dans une liaison de coordination, s'accompagne d'une diminution du paramètre spectrochimique Δ. On en a souvent déduit que la substitution entraîne une diminution de la stabilité de la liaison M-N[29,32,33]. Dans le cas des acides aminodiacétiques, cette assertion est pourtant contredite par le calcul des constantes de stabilité ; cette contradiction demeure pour le moment inexpliquée.

Pour les complexes 2/1, on s'attendrait à retrouver l'ordre PIDA > IDA, alors que la comparaison des constantes $K_{CrA_2^-}$ indique l'ordre inverse. On pense naturellement d'abord à une explication d'ordre stérique, la stabilité du complexe $Cr(PIDA)_2^-$ étant diminuée par l'intéraction des groupes propyles. Cependant, on a montré (voir 3.2.1.5) que $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(PIDA)_2^-$ possèdent respectivement les structures *cis* et *trans* (par référence à la position des atomes d'azote), et une étude de modèles révèle que les intéractions stériques y sont négligeables. On ne peut donc expliquer de cette façon la diminution de stabilité observée en passant de *cis* $Cr(IDA)_2^-$ à *trans* $Cr(PIDA)_2^-$; il faut admettre que la structure *cis* est de façon inhérente plus stable que la structure *trans*. (Dans le cas des dérivés substitués de H_2IDA, l'effet stérique l'emporte cependant et l'on n'observe que la structure *trans*). Cette constatation inattendue s'explique difficilement.

3.2.1.3. Etude polarographique

Les solutions A_r^x à l'équilibre (voir 3.2.1.2) peuvent être analysées par polarographie. L'inconvénient de cette méthode est de nécessiter l'emploi d'un tampon ; or les groupes aquo liés à Cr(III) sont susceptibles de s'échanger avec les anions constituant les tampons (acétate, phosphate...). Ces réactions peuvent être mises en évidence par spectroscopie, les spectres instantanés des complexes aquo différant selon que l'alcalinisation est effectuée par addition de NaOH jusqu'au pH voulu, ou par mélange avec un tampon de même pH. Dans l'exemple qui nous intéresse, elles n'affectent pourtant pas la répartition entre Cr(III) non complexé et les complexes 1/1 et 2/1 ; deux analyses, l'une à pH 3 (tampon phosphate), l'autre à pH 4 (tampon acétate), ont donné les mêmes résultats.

En tampon acétate de pH 4, $Cr(H_2O)_6^{3+}$, $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ et $Cr(IDA)_2^-$ sont réduits irréversiblement en Cr(II) ; les vagues sont des vagues de diffusion. A force ionique faible (μ = 0,1), les $E_{1/2}$ sont suffisamment séparés ($Cr(H_2O)_6^{3+}$: - 0,78 V ; $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$: - 0,98 V ; $Cr(IDA)_2^-$: - 1,25 V) pour permettre leur dosage approché dans un mélange. (A force ionique plus élevée, μ = 1 , les vagues de réduction de $Cr(H_2O)_6^{3+}$ et $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ tendent toutefois à se confondre). On peut suivre de cette façon la formation du chélate 1/1

par réaction entre $Cr(H_2O)_6^{3+}$ et le ligand (figure 12 : polarogrammes des solutions A_1^x , $0 < x < 2$) et celle du chélate 2/1 par réaction entre le complexe 1/1 et le ligand (figure 13 : polarogrammes des solutions A_2^x , $0 < x < 4$).

On exposera de façon plus détaillée en 4.5.1 le comportement électrochimique des complexes 2/1. Remarquons toutefois ici que les études analytiques doivent être faites en l'absence d'ions NO_3^- afin d'éviter que les vagues de réduction des complexes soient affectées par des phénomènes catalytiques.

3.2.1.4. Préparation des composés à l'état pur

L'étude précédente a permis de préciser les conditions optimales de formation des complexes 1/1 et 2/1.

- $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ ne se forme jamais seul : une solution telle que A_1^2 renferme toujours une petite quantité de $Cr(H_2O)_6^{3+}$ et $Cr(IDA)_2^-$. Le composé 1/1 peut être obtenu à l'état pur par séparation sur résine cationique (Dowex 50 WX_8, 20.50 mesh, forme Na^+) : $Cr(IDA)_2^-$ n'est pas retenu sur la résine et $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ est élué avant $Cr(H_2O)_6^{3+}$; l'élution du complexe commence avec NaCl (ou $NaClO_4$) 0,1 M. Avec NaCl M, on recueille une solution environ 0,05 M en $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$.

Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir ce composé à l'état solide pur; par précipitation à l'acétone d'une solution A_1^2 concentrée, on sépare un produit contenant une large fraction de $[Cr(IDA)(H_2O)_3]Cl$, mais qu'il n'est pas possible de purifier.

- Les solutions telles que A_2^4 renferment exclusivement le complexe 2/1, d'où le mode de préparation suivant : on porte à l'ébullition une solution renfermant 0,1 mole d'un sel de Cr(III) (chlorure ou nitrate) et 0,2 mole de H_2IDA ; on ajoute progressivement 0,4 mole d'hydroxyde MOH ($M^+ = Li^+$, Na^+ ou K^+). La solution, d'abord violette, vire peu à peu au rouge ; après concentration et refroidissement, on sépare des cristaux pourpre foncé de formule $M[Cr(IDA)_2].H_2O$.

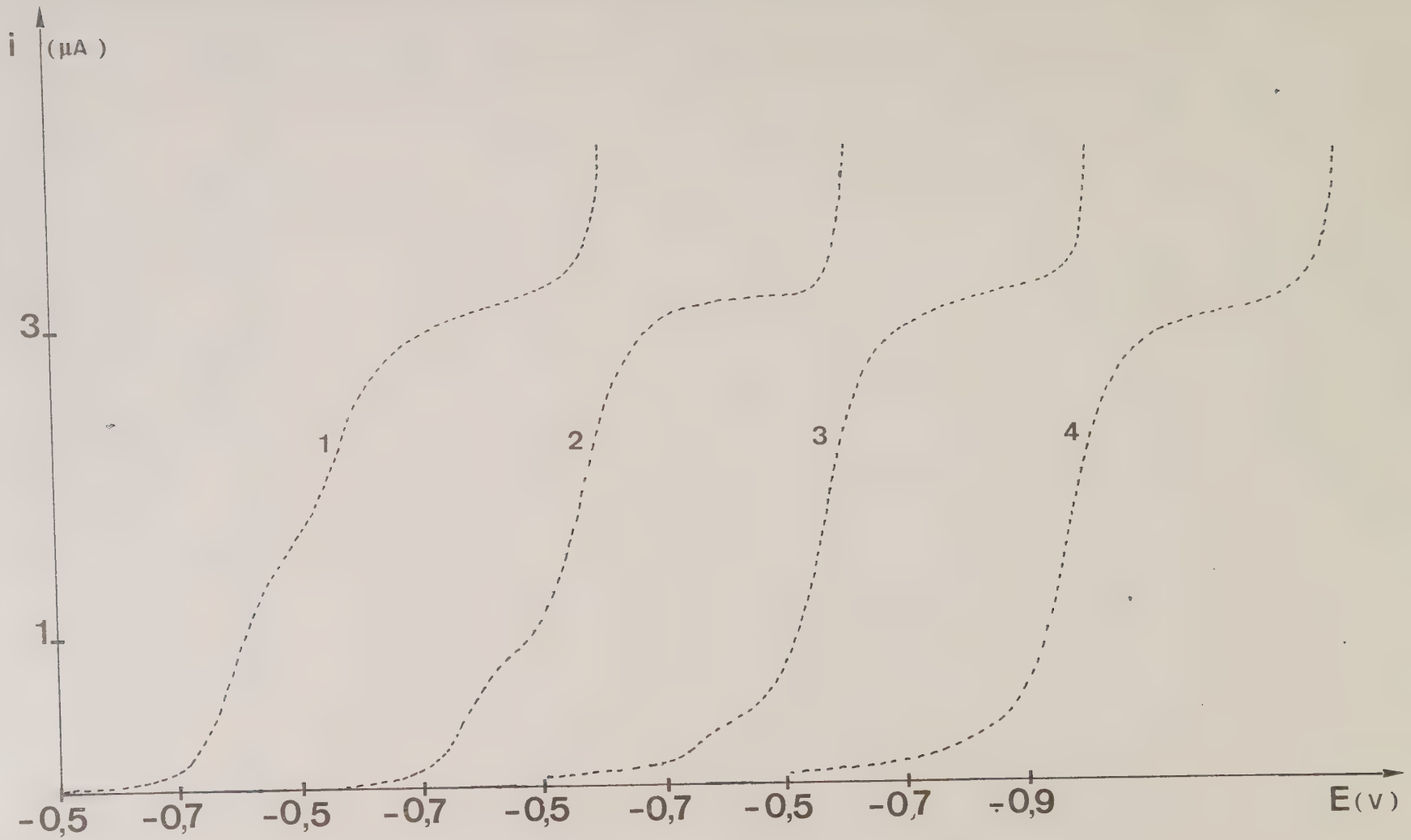


Figure 12 : Polarogrammes des solutions A_1^x : 1 : x = 0 ; 2 : x = 1,0 ; 3 : x = 1,5 ; 4 : x = 2,0

Tampon acétique pH = 4 ; $[Cr]_t = 10^{-3}$ M

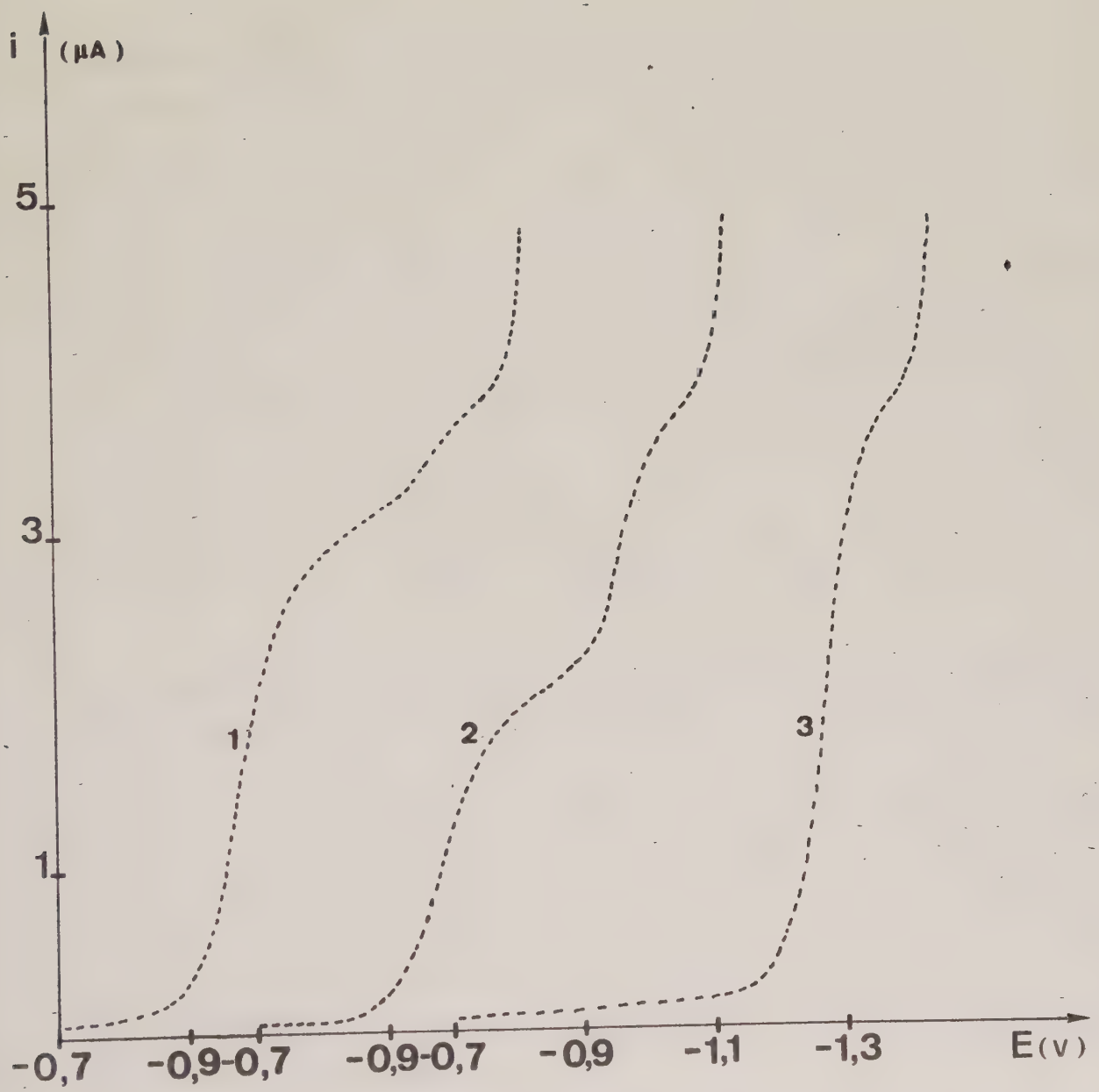


Figure 13 : Polarogrammes des solutions A_2^x

1 : x = 2,0 ; 2 : x = 3,0 ; 3 : x = 4,0

Tampon acétique pH = 4 ; $[Cr]_t = 10^{-3}M$

3.2.1.5. Comparaison avec d'autres ligands tricoordinateurs

Les systèmes formés avec H_2MIDA, H_2EIDA, H_2PIDA, H_2AIDA, H_2BIDA et $(H_3L_p)Cl$ sont analogues à celui que l'on vient d'étudier. On y met en évidence les espèces de composition 1/1 et 2/1. Comme on s'y attend, les propriétés chélatantes de ces ligands varient parallèlement à leur basicité : leur réactivité, notamment, diminue lorsque la basicité de l'atome d'azote diminue.

Avec les moins réactifs d'entre eux (et surtout $(H_3L_p)Cl$) le mode opératoire décrit en 3.2.1.4. (chauffage et alcalinisation progressifs), ne permet pas d'éviter la formation et la précipitation de polycations de Cr(III). Il est alors préférable d'ajouter le sel de Cr(III) à un excès de solution chaude du ligand, ajustée au préalable à pH 5 ; la réaction est dans ces conditions rapide et conduit au complexe 2/1, assez peu soluble et que l'on sépare aisément à l'état de sel de potassium. La décomposition de ce dernier en milieu acide ($[H^+]$ = 1.M) permet d'obtenir le complexe 1/1, car la réaction (c) est beaucoup plus lente que (b)

$$Cr(L_p)_2 + 2H^+ \rightarrow Cr(HL_p)_2^+ \qquad (a)$$

$$Cr(HL_p)_2^+ + 2H^+ \rightarrow Cr(HL_p)(H_2O)_3^{2+} + H_3L_p^+ \qquad (b)$$

$$Cr(HL_p)(H_2O)_3^{2+} + 2H^+ \rightarrow Cr(H_2O)_6^{3+} + H_3L_p^+ \qquad (c)$$

La purification s'effectue par échange sur résine cationique ; $Cr(HL_p)(H_2O)_3^+$ est élué par $HClO_4$ M.

Les complexes de H_2MIDA, H_2PIDA et H_2AIDA sont par contre préparés de la même façon que ceux de H_2IDA ; les composés 2/1 sont généralement séparés sous forme de sel de potassium ; ils sont moins solubles que $K[Cr(IDA)_2]$ et cristallisent moins bien. Le complexe $H[Cr(BIDA)_2]$, remarquablement insoluble dans l'eau, et qui précipite directement par ébullition d'un mélange de H_2BIDA et d'un sel de Cr(III), fait exception.

Les spectres électroniques de tous ces composés, comme ceux de la majorité des complexes de Cr(III), présentent, dans le visible, deux bandes situées respectivement vers 500-550 nm (bande I) et 350-400 nm (bande II), attribuées (dans l'hypothèse d'une symétrie octaèdrique, aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (I) et $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (II) (figure 14). Il est connu que le nombre d'onde ν_I de la bande I mesure la différence Δ entre les niveaux t_{2g} et e_g ; d'autre part,

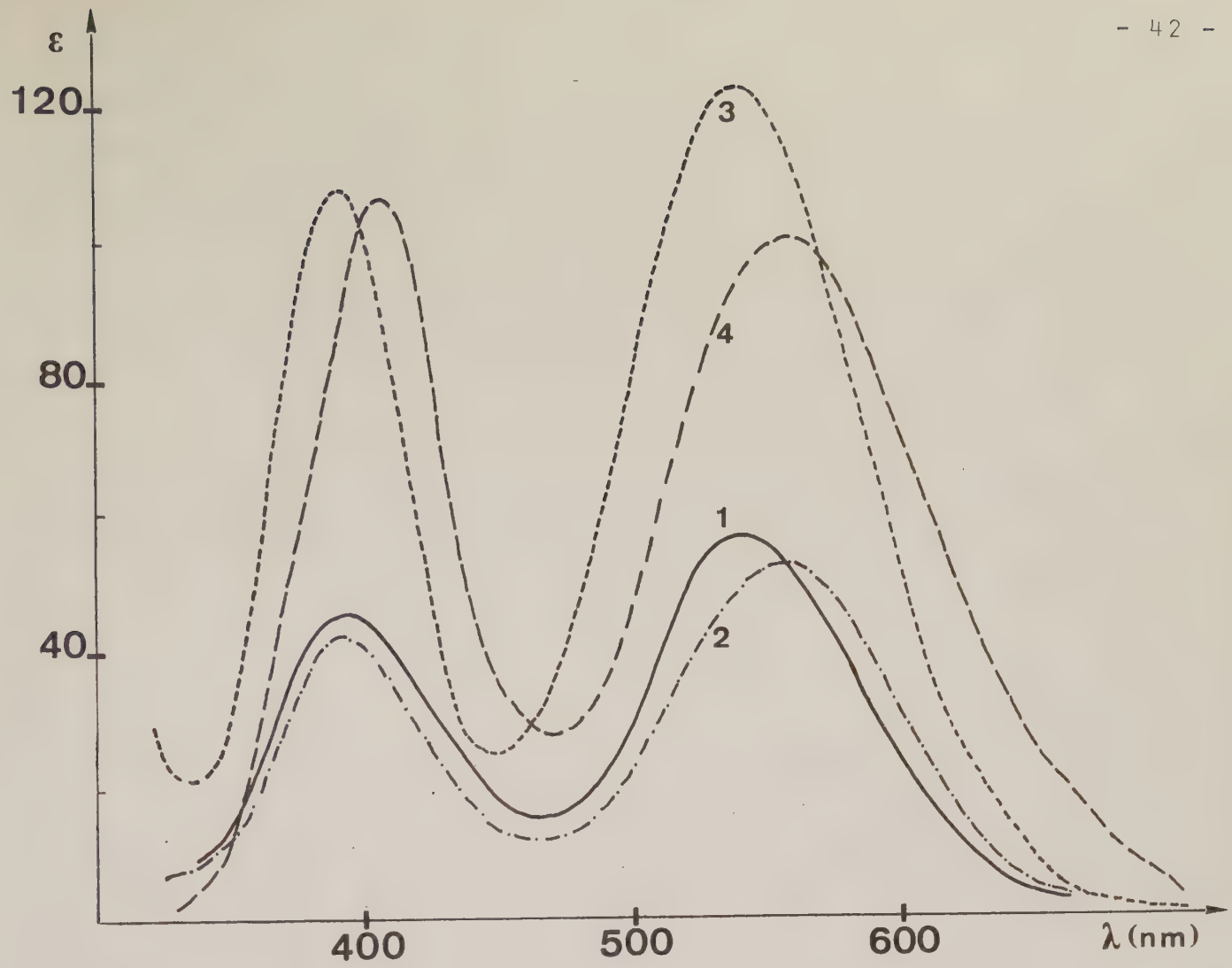


Figure 14 : Spectres de quelques complexes à rapport 1/1
1 : $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$; 2 : $Cr(PIDA)(H_2O)_3^+$
3 : $CrL_o(H_2O)_2^+$; 4 : $Cr(NTA)(H_2O)_2$

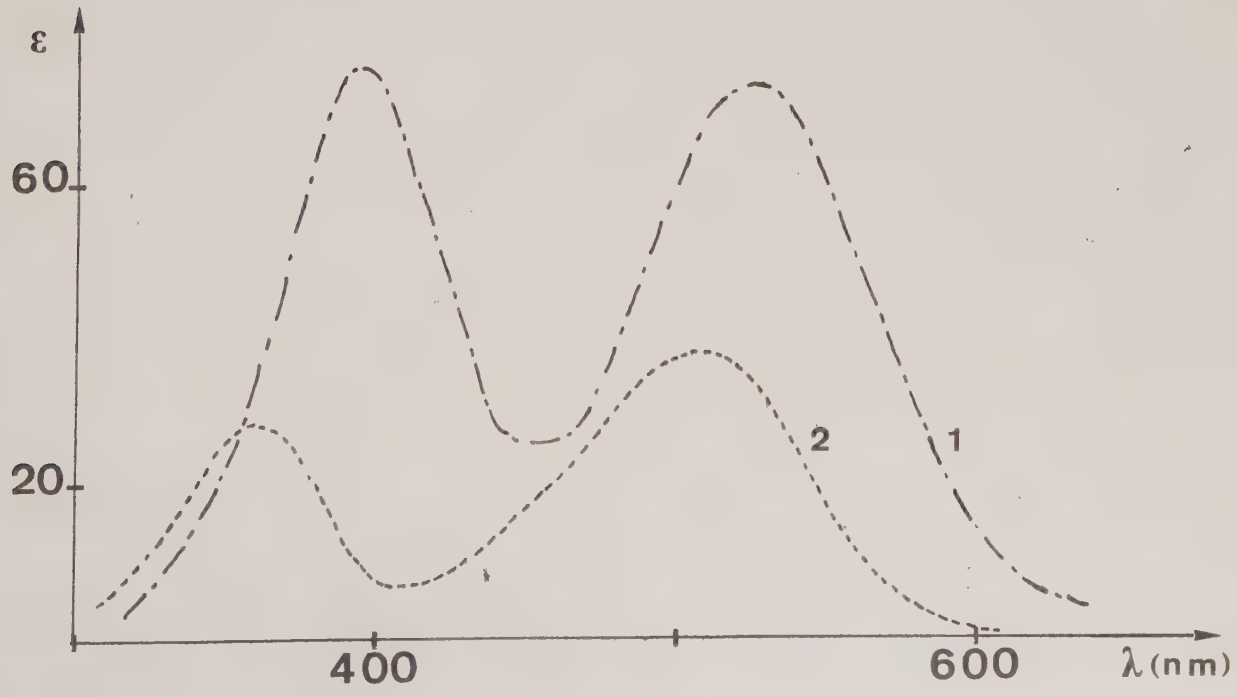


Figure 15 : Comparaison des spectres de cis $Cr(IDA)_2^-$ (1) et trans $Cr(MIDA)_2^-$ (2)

l'écart entre les bandes I et II, soit $\nu_{II}-\nu_I$, dépend étroitement des paramètres de répulsion interélectronique, et principalement du paramètre B de Racah. Les complexes de chrome étudiés dans le cadre de ce travail ne possèdent pas la symétrie octaèdrique ; en première approximation, on négligera cependant les effets liés à l'abaissement de la symétrie. On s'efforcera ensuite, dans le chapitre 4, de donner une interprétation complète des spectres.

Le tableau 6 donne les caractéristiques des bandes d'absorption des complexes préparés. La comparaison des valeurs de ν_I permet de classer les ligands dans la série spectrochimique suivante :

$$IDA > MIDA \sim PIDA \sim HIDA \sim NTA > BIDA > L_p$$

La place anormale occupée par IDA a déjà été soulignée (voir 3.2.1.2).

Ainsi que le montre la figure 15, le spectre du complexe $K[Cr(IDA)_2]$ diffère très nettement de celui de ses homologues substitués (ces derniers étant représentés par le seul $K[Cr(PIDA)_2]$ car leurs spectres sont tous semblables). A cause de l'interaction des groupements portés par les deux atomes d'azote, les complexes "substitués" ne peuvent adopter que la configuration *trans* ; ils correspondent donc tous au chromophore *trans* CrN_2O_4 (le chromophore étant défini par l'ion métallique central et les atomes coordinés), ce qui explique l'étroite analogie des spectres. Si le composé $Cr(IDA)_2^-$ avait la structure *trans*, il devrait lui aussi posséder une bande d'absorption vers 360 nm ; son spectre rappelle au contraire (voir tableau 7 et figure 16) ceux de $Cr(PDTA)^-$ et $Cr(en)(ox)_2^-$ où les deux atomes d'azote occupent nécessairement des positions *cis*.

L'allure des spectres permet d'affirmer que $Cr(IDA)_2^-$ possède la structure *cis*. Toutefois, cette conclusion ne se dégage nettement que si l'on prend en considération l'ensemble des spectres (bandes I et II) ; on ne peut, à notre avis, se limiter, comme l'on fait WEYH et HAMM[10], à la première bande. Celle-ci peut en effet subir des déplacements importants à l'intérieur d'une série de composés appartenant tous au chromophore *cis* CrN_2O_4 (voir la figure 16 comparant les spectres des complexes de Cr(III) avec l'EDTA et ses homologues).

Composé	λ_{II}(nm) ; $(\varepsilon_{II}.(M^{-1}.cm^{-1}))$		λ_{I}(nm) ; $(\varepsilon_{I}(M^{-1}.cm^{-1}))$		Conditions	réf.
$Cr(IDA)(H_2O)_3^+$	393	(48)	544	(58)	$NaClO_4$ M	(10)
$Cr(MIDA)(H_2O)_3^+$	393	(46)	553	(58)	"	(10)
$Cr(PIDA)(H_2O)_3^+$	393	(43)	555	(58)	"	
$Cr(BIDA)(H_2O)_3^+$	395		562		"	
$Cr(HL_p)(H_2O)_3^{2+}$	394	(53)	565	(56)	$HClO_4$ M	
$Cr(L_o)(H_2O)_2^+$	388	(108)	537	(123)	$NaClO_4$ M	
$Cr(HIDA)(H_2O)_2^+$	400	(55)	552	(76)	"	
$Cr(NTA)(H_2O)_2$	405	(100)	555	(105)	H_2O	(35)
$K[Cr(EDTA)H_2O].5\ H_2O$	391	(112)	543	(204)	"	(17,18)
$K[Cr(CDTA)H_2O].5\ H_2O$	390	(98)	543	(205)	"	
$K[Cr(PDTA)].2\ H_2O$	385	(83)	508	(118)	"	(10)
$K[Cr(BDTA)].4\ H_2O$	395	(80)	550	(66)	"	(37)
cis $K[Cr(IDA)_2].2\ H_2O$	391	(78)	522	(76)	"	(10)
trans $K[Cr(MIDA)_2]$	362	(29)	495	(42)	"	(10)
" $K[Cr(PIDA)_2]$	362	(28)	500	(40)	"	
" $K[Cr(AIDA)_2]$	362		502		"	
" $K[Cr(HIDA)_2]$	362		505		"	
" $K[Cr(NTA)_2]$	360	(30)	500	(50)	"	(88)
" $K[Cr(L_p)_2]$	355		507		"	

Tableau 6 : Caractéristiques des deux principales bandes d'absorption des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides préparés au cours de ce travail. (λ_{max} ± 2 nm ; ε ± 1 $M^{-1}\ cm^{-1}$). Nos valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature se rapportant aux composés qui ont fait l'objet de préparation par ailleurs (Cf. références indiquées dans la dernière colonne du tableau).

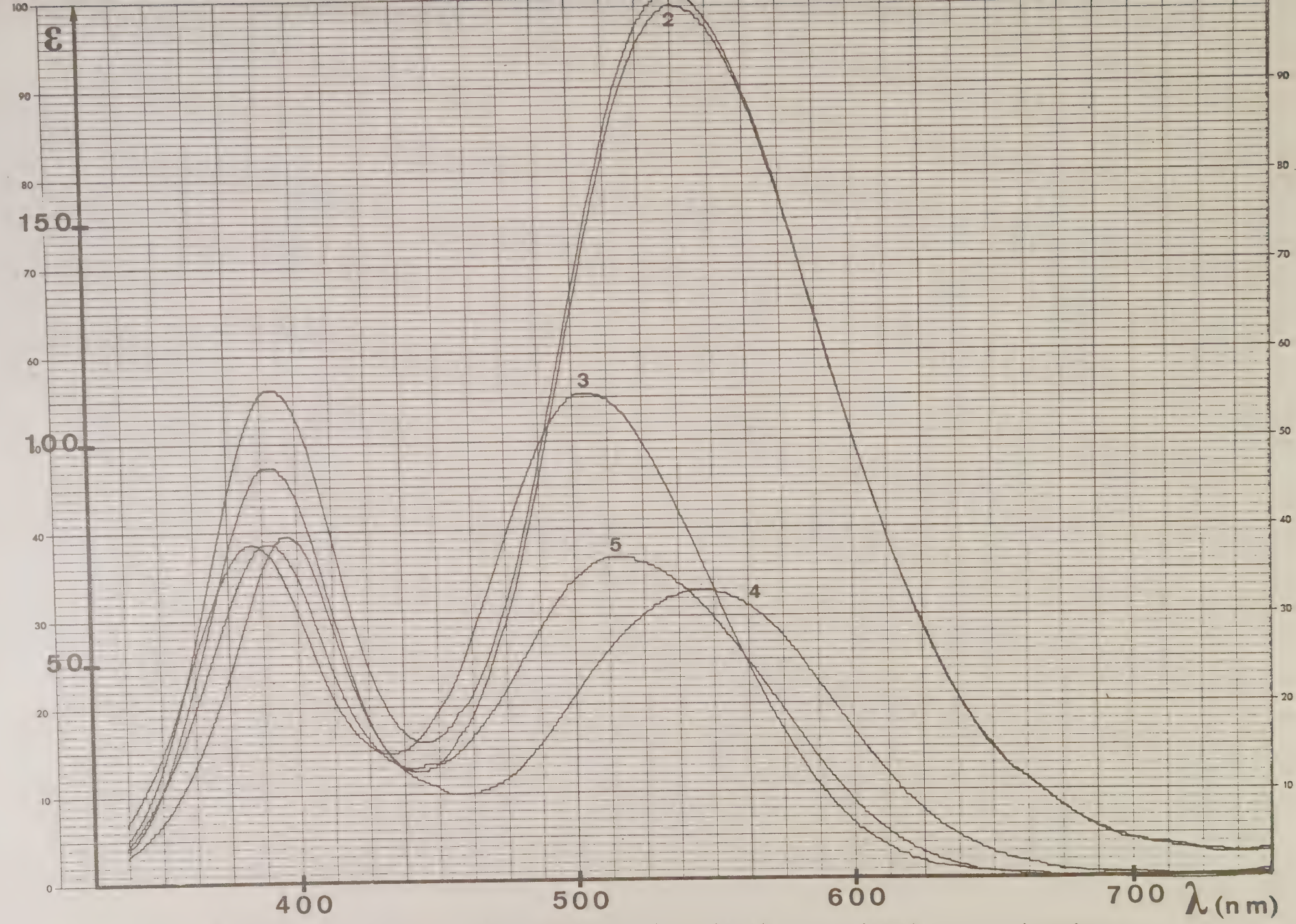


Figure 16 : Spectres des complexes de Cr(III) avec l'EDTA et ses homologues

1 : $Cr(EDTA)H_2O^-$; 2 : $Cr(CDTA)H_2O^-$; 3 : $Cr(PDTA)^-$; 4 : $Cr(BDTA)^-$; 5 : $Cr(IDA)_2^-$

Composé		λ_{II}(nm) ; $\{\varepsilon_{II}(M^{-1}.cm^{-1})\}$		λ_{I}(nm) ; $\{\varepsilon_{I}(M^{-1}.cm^{-1})\}$	
cis CrN_2O_4	$Cr(IDA)_2^-$	391	(78)	520	(76)
	$Cr(PDTA)^-$	385	(83)	508	(118)
	$Cr(en)(ox)_2^-$ [34]	395	(95)	530	(88)
trans CrN_2O_4	$Cr(MIDA)_2^-$	362	(29)	495	(42)

Tableau 7 : Comparaison des chromophores cis et trans CrN_2O_4

3.2.2. Système Cr(III)-H_2L_O
Comparaison avec d'autres ligands tétracoordinateurs

Ces systèmes diffèrent très nettement des précédents car les seuls complexes qui peuvent être mis en solution sont à rapport 1/1.

Ainsi le titrage spectrophotométrique, à pH 2 et 535 nm, de Cr^{3+} par des quantités croissantes de H_2L_O permet de conclure à la formation de $CrL_O(H_2O)_2^+$ (figure 18), ce qui confirme l'étude potentiométrique. Par contre le composé à rapport 2/1 n'apparaît pas en solution. Ce comportement est tout à fait analogue à celui du système Cr(III)-H_3NTA, où la seule espèce mise en évidence est également à rapport 1/1 : $Cr(NTA)(H_2O)_2$ [35].

Les composés à rapport 2/1 avec L_O^{2-} et NTA^{3-} peuvent être cependant obtenus, mais avec difficulté, à l'état solide.

Préparation de $K[CrL_{O_2}]$. - Chauffée à pH 5 en présence d'un excès de ligand (sous forme HL_O^-), une solution concentrée de $CrL_O(H_2O)_2^+$ laisse déposer un mélange de deux composés : $L_OCr(OH)_2CrL_O$ (gris ; voir 3.4.3) et $K[CrL_{O_2}]$ (rose). La séparation est difficile en raison de l'insolubilité du premier et de la décomposition très rapide du second, en solution ; la méthode déjà utilisée par LEY et FICKEN [23] pour séparer les complexes $Cr(pic)_3$ et $(pic)_2Cr(OH)_2Cr(pic)_2$ s'est avérée la plus efficace ; le mélange est agité avec C_2H_5OH ; $K[CrL_{O_2}]$ se dépose en premier et le dimère resté en suspension est éliminé. On recommence cette lévigation jusqu'à épuisement du solide en dimère.

Préparation de $K_3Cr(NTA)_2$. - A une solution bouillante de $K_2H(NTA)$ (0,05 mole), on ajoute 0,01 mole de $CrCl_3.6\,H_2O$; la solution devient aussitôt violette. Tout en maintenant l'ébullition, on ramène le pH à 5 par addition progressive de $KHCO_3$; la solution rougit un peu ; elle est placée au frigidaire lorsque le volume a été réduit à 50 ml environ ; des cristaux roses se forment, que l'on recueille.

On peut rattacher à la catégorie des ligands tétracoordinateurs les acides aminés hydroxylés du type $HO(CH_2)_n\,N(CH_2CO_2H)_2$, dont le représentant le plus intéressant est l'acide 2-hydroxyéthylaminodiacétique (n = 2 : $H_2(HIDA)$). Les complexes 2/1 formés par ces ligands avec Cr(III) s'obtiennent toutefois facilement, à la

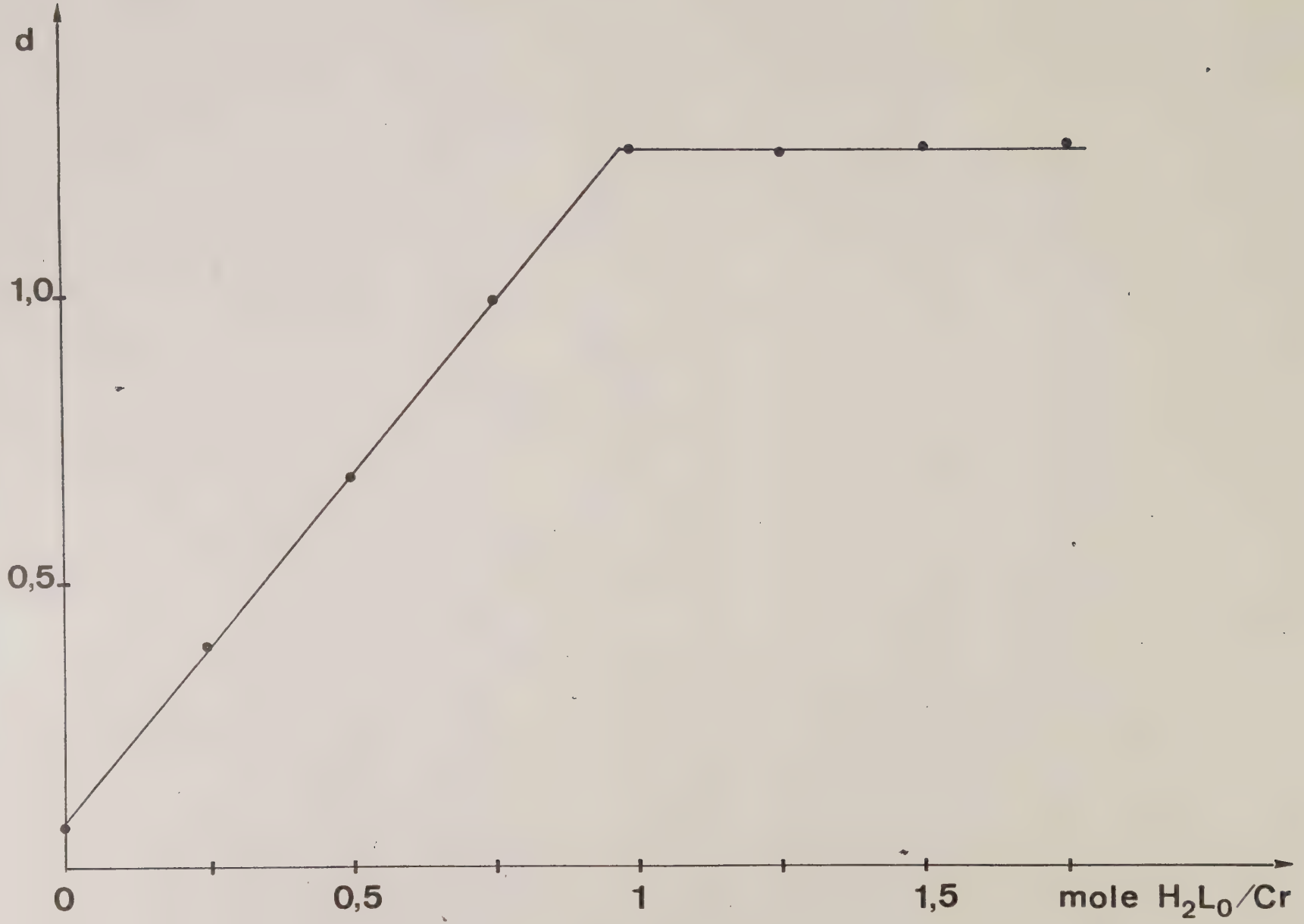


Figure 18 : Titrage spectrophotométrique de Cr^{3+} par H_2L_0
(pH = 2 ; [Cr] = 5.10^{-2}M ; λ = 535 nm)

différence de $K[CrL_{O_2}]$ et $K_3[Cr(NTA)_2]$; le mode opératoire est analogue à celui décrit en (3.2.1.4) pour $K[Cr(IDA)_2]$.

La structure des espèces à rapport 2/1 issues des ligands qui sont potentiellement tétracoordinateurs pose le problème de la coordinence de Cr. Si la coordinence usuelle - 6 - est respectée, les ligands doivent être, dans ces complexes, tricoordinateurs, l'un des groupes donneurs restant libre. Autrement, il faut admettre une coordinence supérieure à 6, hypothèse avancée par ISRAILY[27] en se fondant sur des arguments thermodynamique et cinétique. Après avoir au début partagé cette conclusion[3], nous pensons maintenant qu'elle doit être rejetée.

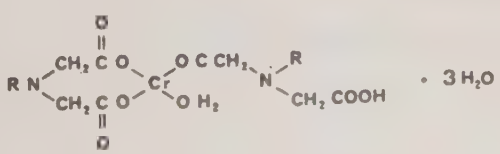
Les spectres en solution des complexes $K_3[Cr(NTA)_2]$ et $K[Cr(HIDA)_2]$ sont, en effet, en tous points semblables à celui de $K[Cr(MIDA)_2]$, ce qui suggère fortement la présence du même chromophore *trans* CrN_2O_4, donc la coordinence 6. (Le complexe $K[CrL_{O2}]$ évolue trop rapidement en solution pour qu'il soit possible d'obtenir son spectre).

La facilité d'obtention des complexes 2/1, donc de toute évidence leur stabilité, avec des ligands qui sont potentiellement tétracoordinateurs, diminue quand l'aptitude à la coordination du quatrième groupe donneur (D) augmente :

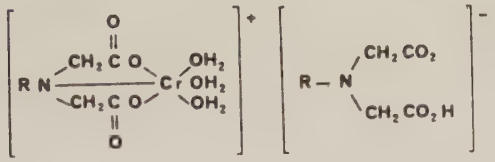
$$HIDA^{2-} > NTA^{3-} > L_O^{2-}$$

ce qui ne peut s'expliquer que si le ligand doit se comporter comme tricoordinateur.

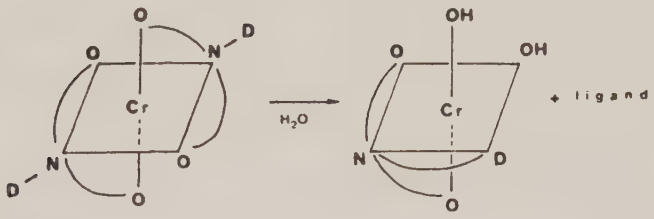
Il en est de même de leur vitesse d'évolution spontanée en solution. On a pu montrer en suivant la transformation par spectrophotométrie et polarographie, qu'elle se traduit par la libération d'une mole de ligand, et non pas, comme l'admettait ISRAILY[27] par l'ouverture d'une seule liaison Cr-OCO. Avec les complexes 2/1 des ligands tricoordinateurs, cette réaction se produit en milieu acide. Les "complexes violets" $H[Cr(PIDA)_2].3\ H_2O$ et $H[Cr(AIDA)_2].3\ H_2O$ pour lesquels nous avions proposé[3] la structure :



doivent être formulés de la façon suivante :



L'influence du groupe entrant sur la vitesse de la réaction :



suggère un mécanisme du type SN_2 (donc un état de transition avec une coordinence supérieure à 6). Ce type de mécanisme, peu fréquent avec les composés de Cr(III) ou Co(III) qui réagissent habituellement par un mécanisme SN_1 [36], est favorisé ici par la disposition du groupe entrant qui lui assure une concentration effective très élevée.

3.2.3. Préparation de composés mononucléaires de Cr(III) avec l'EDTA et ses homologues

Nous avons été amenés à comparer les propriétés de $Cr(IDA)_2^-$ à celles des dérivés formés par l'EDTA et ses homologues qui contiennent également le chromophore *cis* CrN_2O_4.

3.2.3.1. Généralités

Ces ligands sont généralement hexacoordinateurs ; ils forment habituellement des complexes 1/1, mononucléaires, très stables ; en présence d'un excès d'ions métalliques, ils peuvent parfois fixer

deux ions métalliques par l'intermédiaire des deux groupes aminodiacétates (complexes 1/2). On connaît ainsi $O_3M_o(EDTA)M_o\ O_3^{4-}$, $O\ M_o(EDTA)M_o\ O^{2-}$ ... ; mais ces complexes 1/2 sont le plus souvent peu stables. Le même motif, répété un nombre plus ou moins grand de fois, se retrouve dans les chaînes polymères (EDTA)M(EDTA)M(EDTA)...

Dans le cas particulier de Cr(III), H_4EDTA et H_4CDTA forment exclusivement des complexes mononucléaires du type 1/1 ; les homologues supérieurs de l'EDTA peuvent par contre conduire à des polymères. La tendance à la polymérisation se manifeste dès n = 3 (H_4PDTA) et s'accentue lorsque n croît. Par ébullition de mélanges équimolaires en ligand et en Cr(III), on obtient des solutions rouges dont les spectres sont intermédiaires entre ceux de $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(MIDA)_2^-$, ce qui montre que les solutions renferment une certaine proportion de chromophores *trans* CrN_2O_4 ; il y a donc eu, au moins partiellement, polymérisation. L'étude de ces polymères est actuellement en cours au laboratoire (A. RICARD : thèse de doctorat en préparation).

Dans la préparation précédente, le chauffage favorise certainement la polymérisation ; on évite ce chauffage en préparant les complexes de Cr(III) par oxydation des complexes de Cr(II) par l'oxygène, ou plus simplement en recourant à la catalyse par Cr(II) :

$$Cr\,\mathcal{L}^{z+} \xrightarrow[O_2]{} Cr\,\mathcal{L}^{(z+1)+}$$

$$Cr\,\mathcal{L}^{z+} + Cr(H_2O)_6^{3+} \longrightarrow Cr\,\mathcal{L}^{(z+1)+} + Cr^{2+}$$

On a constaté qu'on obtient ainsi exclusivement les complexes mononucléaires, ce que TANAKA avait d'ailleurs signalé[37].

3.2.3.2. Préparation de $K[Cr(EDTA)H_2O].5\ H_2O$ et $K[Cr(CDTA)H_2O].5\ H_2O$

On dissout 0,01 mole de ligand (H_4EDTA ou H_4CDTA) dans 30 ml d'eau environ, par addition de 2g de $KHCO_3$ (0,02 mole) ; on ajoute à cette solution 0,01 mole de $CrCl_3.6\ H_2O$ dans 15 ml d'eau. Le mélange est désaéré par un barbotage d'argon, puis on y introduit 0,1 ml

de solution 0,2M de Cr(II) : la solution vire instantanément au violet ; après quelques minutes le pH est ramené à 5 par addition de $KHCO_3$. Le complexe est alors précipité par addition d'acétone, filtré et recristallisé dans un mélange eau/acétone 1/1. Le produit pur est lavé à l'alcool puis à l'éther.

3.2.3.3. *Préparation de $K[Cr(PDTA)].2\ H_2O$ et $K[Cr(BDTA)].4\ H_2O$*

On dissout 0,01 mole de ligand (H_4PDTA ou H_4BDTA) dans 30 ml d'eau, par addition de 2g de $KHCO_3$. On ajoute progressivement à la solution 1,88 g d'acétate chromeux (0,01 mole) et 1 g de $KHCO_3$ de façon que le pH demeure voisin de 5.

Dans le cas de $K[Cr(PDTA)]$, le complexe se dépose sous forme de cristaux rouges après refroidissement de la solution à 0°C. Dans le cas de $K[Cr(BDTA)]$, le mélange est additionné d'acétone avant d'être placé au frigidaire ; on recueille un solide violet, finement divisé.

3.3. HYDROLYSE DES COMPLEXES DE Cr(III) ET D'ACIDES AMINES

3.3.1. *Introduction*

WERNER[38] a suggéré dès 1907 que les ions "hydratés" des métaux de transition sont en réalité des complexes "aquo", tout à fait comparables aux complexes formés par NH_3. Cette idée reçut par la suite une confirmation éclatante avec le développement de la théorie des spectres d'absorption électronique (qui permit d'établir définitivement la composition des complexes aquo) et des techniques de dilution isotopique et de R.M.N. (qui permettent d'en étudier la labilité).

L'eau liée de cette manière à un ion métallique montre un caractère acide prononcé. BRÖNSTED[39] a avancé l'hypothèse que l'hydrolyse des complexes aquo procède en une série de réactions consécutives mononucléaires

$$M(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows M(H_2O)_5OH^{2+} + H^+ \rightleftarrows M(H_2O)_4(OH)_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows \ldots$$

Mais dès 1908, N. BJERRUM[40] avait reconnu que les ions hydroxo ainsi formés ont tendance à se condenser ; ses travaux restés célèbres, portaient sur l'hydrolyse de l'ion $Cr(H_2O)_6^{3+}$ qui constitue probablement le plus typique des ions hexa-aquo ; on s'y intéressa peu par la suite et les polycations de Cr(III) restent encore actuellement mal connus.

L'alcalinisation ménagée de $Cr(H_2O)_6^{3+}$ conduit, dans une première étape, à l'ion monohydroxo $Cr(H_2O)_5OH^{2+}$. La constante K_1 de l'équilibre $Cr(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows Cr(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$ a fait, dans le passé, l'objet de nombreuses déterminations[41]. Nous avons procédé à une nouvelle mesure, par titrage potentiométrique à 25°C et μ = 1M.$NaClO_4$, en nous assurant que les courbes de titrage direct (par OH^-) et retour (par H^+) coïncident entre x = 0 et x = 1 (ce qui démontre que la polymérisation ne s'est pas produite de façon appréciable pendant le temps nécessaire à l'opération) ; le résultat (voir tableau 8) est en accord avec les mesures antérieures.

Le composé monohydroxo évolue en se dimérisant :

$$2\ Cr(H_2O)_5OH^{2+} \rightleftarrows (H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4^{4+} + 2\ H_2O$$

Ce dimère qui se forme également par oxydation par l'oxygène des solutions acides de Cr^{2+}[42] semble être le seul polycation de Cr(III) identifié de façon certaine. L'étude des espèces plus condensées est rendue difficile par la lenteur des réactions de polymérisation ; une élévation de température accélère le processus mais déplace fortement l'équilibre en faveur de la formation d'espèces polynucléaires, aboutissant rapidement à la précipitation d'hydroxyde. Il est actuellement impossible de dire s'il existe, entre le dimère et les suspensions colloïdales et précipités d'hydroxyde, un petit nombre d'espèces de condensation et basicité bien définies (comme c'est semble-t-il le cas pour Al^{3+}) ou si l'on est en présence d'une série continue de formule $Cr[(OH)_tCr]_n$, selon la théorie "noyau + chaînes" proposée par SILLEN[43].

L'intervention d'un ligand Z bloquant un certain nombre de positions de coordination doit en principe simplifier les phénomènes et permettre de définir des modèles pouvant guider une étude ultérieure des polycations de Cr(III), tel l'exemple, devenu classique, étudié par HAMM[44] :

$$2\ Cr(ox)_2(OH)H_2O^{2-} \rightleftarrows (ox)_2Cr(OH)_2Cr(ox)_2^{4+} + 2\ H_2O$$

C'est pour ces raisons que nous avons abordé l'étude de l'hydrolyse des complexes de Cr(III) et d'acides aminés.

3.3.2. Espèces hydroxo mononucléaires

L'ionisation de l'eau coordinée à un élément de transition conduit à un dérivé hydroxo ; mais même lorsqu'il n'existe pas de molécule d'eau disponible, l'hydrolyse peut se produire par substitution d'ions OH^- au ligand. Nous donnerons des exemples illustrant ces deux possibilités.

3.3.2.1. Ionisation des groupes aquo

Les complexes 1/1 formés par Cr(III) avec H_2IDA et ses dérivés renferment trois ou deux molécules d'eau de coordination selon que le ligand est tricoordinateur (H_2IDA, H_2MIDA ...) ou tétracoordinateur (H_3NTA, H_2L_o). On attend donc qu'ils se comportent respectivement comme des tri- et des diacides : c'est bien ce que l'on observe.

Les courbes de titrage "instantané" par OH^- des complexes $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ et $Cr(MIDA)(H_2O)_3^+$ présentent trois points d'inflexion en x = 1, 2 ou 3 (figure 19), correspondant à l'ionisation successive des trois molécules d'eau de coordination :

$$Cr\ A(H_2O)_3^+ \rightleftarrows Cr\ A(H_2O)OH + H^+$$

$$Cr\ A(H_2O)_2OH \rightleftarrows Cr\ A(H_2O)(OH)_2^- + H^+ \qquad (A^{2-} = HN(CH_2CO_2^-)_2,$$

$$Cr\ A(H_2O)(OH)_2^- \rightleftarrows Cr\ A(OH)_3^{2-} + H^+ \qquad CH_3N(CH_2CO_2^-)_2, \ldots)$$

L'examen des courbes montre que les trois domaines d'ionisation sont peu séparés. Leur détermination précise rencontre d'ailleurs une difficulté car la polymérisation commence durant le temps

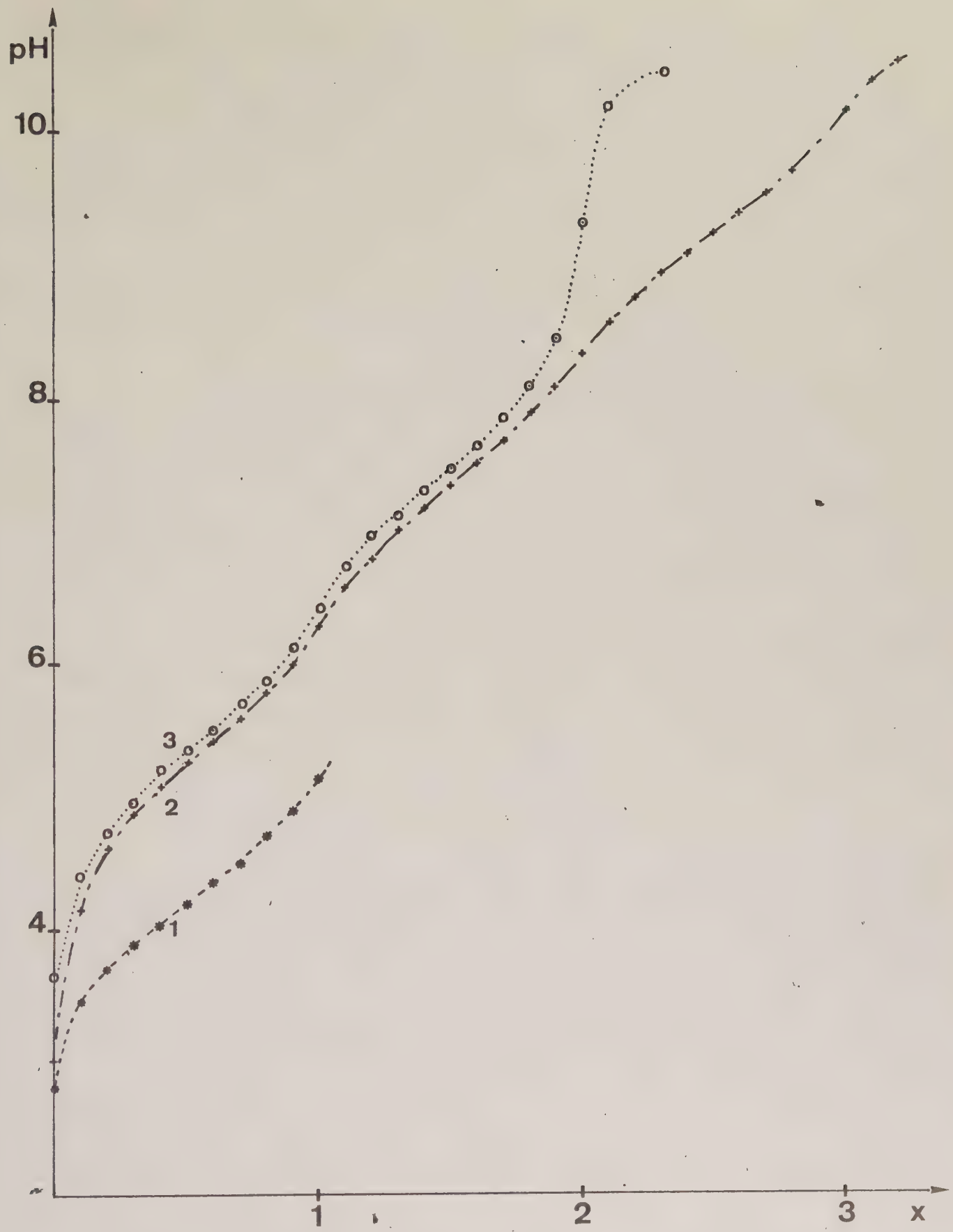


Figure 19 : Courbe de titrage de quelques complexes aquo
(μ = 1 M ($NaClO_4$) ; Θ = 20°C)
1 : $Cr(H_2O)_6^{3+}$; 2 : $Cr(MIDA)(H_2O)_3^{+}$; 3 : $Cr\ L_0(H_2O)_2^{+}$

nécessaire à leur tracé (ce qui se traduit par une instabilité des valeurs du pH). L'enregistrement des courbes à vitesse variable, à l'aide d'un potentiographe Methrom E 436 indique que l'altération qui en résulte devient notable au-delà de $x = 1$; on remarque aussi qu'elle est moins sensible dans le cas de $Cr(MIDA)(H_2O)_3^+$. On peut réduire l'importance du phénomène en abaissant la température.

Compte tenu de cette difficulté, on se bornera à donner des valeurs approximatives des pH, égales aux valeurs du pH en $x = 0,5$, 1,5 et 2,5. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 8.

L'analyse des spectres "instantanés" pour différentes valeurs de x confirme l'existence de trois domaines définis chacun par l'équilibre entre deux espèces. Exemple : dans le cas de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ les spectres passent, pour $0 < x < 1$, par trois points isobestiques à 574, 482 et 400 nm ; chacun des deux autres domaines est caractérisé par deux points isobestiques, à 606 et 516 nm pour $1 < x < 2$, à 480 et 394 nm pour $2 < x < 3$ (figure 20).

L'étude du complexe $CrL_o(H_2O)_2^+$ a été conduite de la même façon. La courbe de titrage pH = f(x) est celle d'un diacide de pK peu séparés et approximativement égaux à 5,35 et 7,80. Les spectres définissent de même deux domaines, caractérisés par quatre points isobestiques à 565, 470, 417 et 357 nm pour $0 < x < 1$, et par trois points isobestiques à 610, 480 et 380 nm pour $1 < x < 2$.

Le comportement de $Cr(NTA)(H_2O)_2$ est identique à celui de $CrL_o(H_2O)_2^+$[35,51] ; ses pK sont indiqués à titre de comparaison dans le tableau 8. On rappellera aussi le comportement de Cr(III)-EDTA, lequel à pH 5 existe, sous forme $Cr(EDTA)H_2O^-$, structure dans laquelle le ligand est pentacoordinateur[17]. Le pK de l'équilibre $Cr(EDTA)H_2O^- \rightleftarrows Cr(EDTA)OH^{2-} + H^+$ est égal à 7,5[17]. Moins étudié que le précédent, le complexe formé par Cr(III) avec l'acide *trans* cyclohexanediamine-tétracétique (H_4CDTA), présente un comportement analogue, ce qui autorise à l'écrire : $Cr(CDTA)H_2O^-$ à pH 5. C'est toutefois un acide plus faible que son homologue (voir tableau 8).

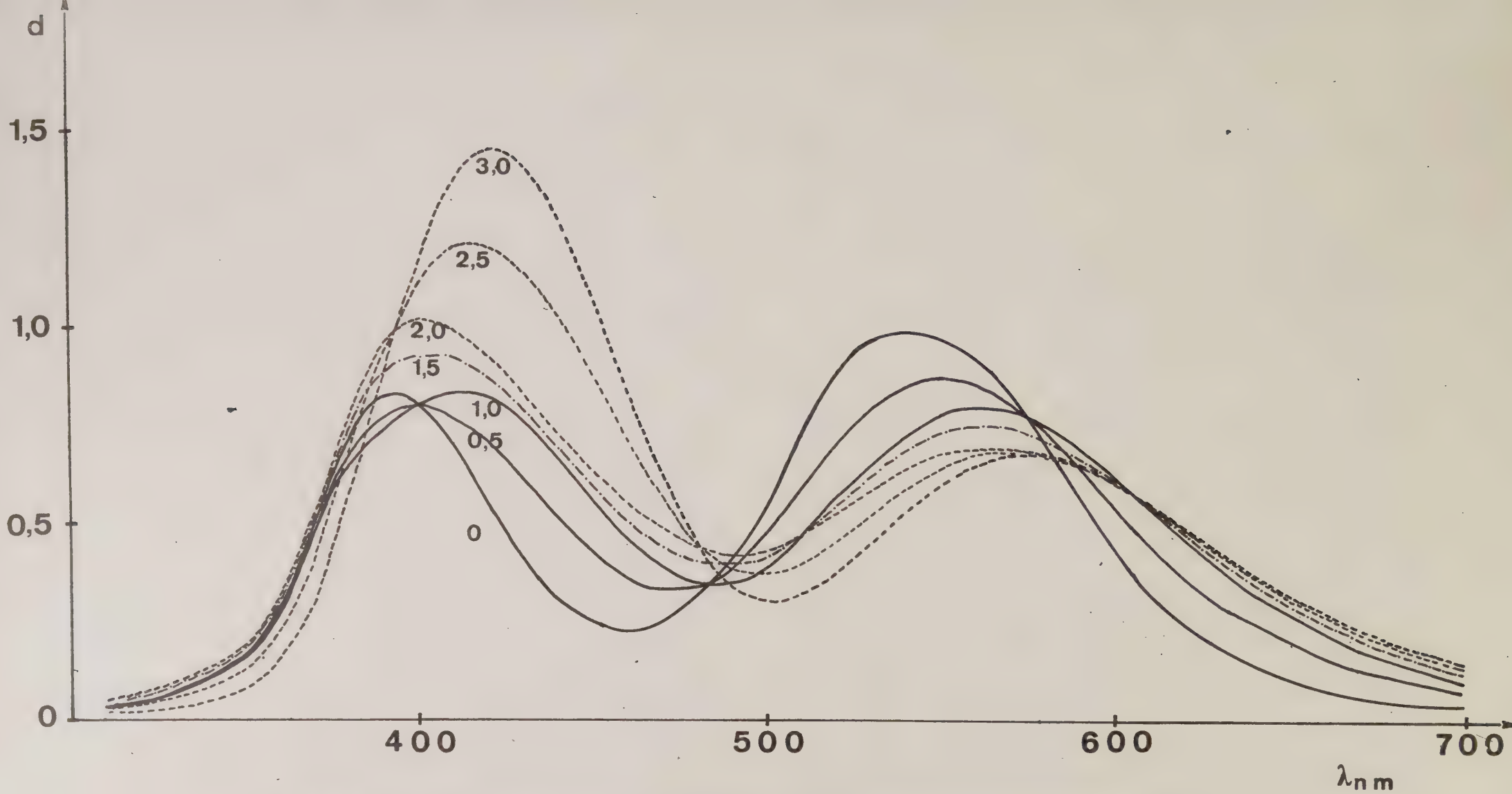


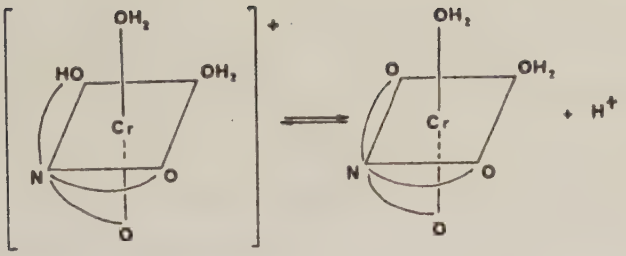
Figure 20 : Etude spectrophotométrique de l'ionisation de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$
($c = 1,62.10^{-2}M$; $\ell = 10$ mm ; les chiffres donnent la valeur de x)

Composé $Cr\mathcal{L}(H_2O)_q^{z+}$	pK_1	pK_1(corr)	pK_2	pK_3
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	4,20	4,98	-	-
$Cr(IDA)(H_2O)_3^{+}$	5,30	5,78	7,40	
$Cr(MIDA)(H_2O)_3^{+}$	5,25	5,73	7,35	≃ 9,25
$Cr(PIDA)(H_2O)_3^{+}$	5,35	5,83	7,45	≃ 9,35
$Cr(HIDA)(H_2O)_q^{+}$	3,40			
$CrL_o(H_2O)_2^{+}$	5,35	5,65	7,50	
$Cr(NTA)(H_2O)_2$	5,87	6,17	8,74	
$Cr(EDTA)H_2O^{-}$	7,22	7,22		
$Cr(CDTA)H_2O$	9,05	9,05		

Tableau 8 : pK des complexes $Cr\mathcal{L}(H_2O)_q^{z+}$, $\mu = 1 (NaClO_4)$, $\Theta = 20°C$

Il était intéressant d'étudier l'influence du ligand étranger ($\mathcal{L}$) sur l'acidité des groupes aquo ; nous avons à cet effet comparé les valeurs de pK_1 (corrigés des effets statistiques : $pK_1(corr) = pK_1 + \log q$, q désignant le nombre de molécules d'eau de coordination). Il apparaît impossible de relier la valeur de $pK_1(corr)$ à une propriété caractéristique du ligand, sa basicité par exemple. Le seul facteur dont l'influence se dessine nettement est la charge (z) du complexe : l'acidité diminue lorsque la charge positive du complexe diminue, ce qui est conforme aux prévisions.

La seule anomalie concerne le complexe formé avec l'acide 2-hydroxyéthylaminodiacétique $Cr(HIDA)(H_2O)_q^{+}$: son pK_1 ($\simeq 3,40$) est nettement plus faible que la valeur attendue pour un ligand tricoordinateur comme IDA^{2-}, $MIDA^{2-}$ ... Ceci amène à penser que la fonction alcool du ligand est liée à Cr (le ligand étant alors tétracoordinateur ; q = 2) et que le pK_1 mesuré est en réalité relatif à son ionisation :



La coordination est responsable de l'énorme accroissement d'acidité observé (la fonction alcool du ligand libre n'a pas de propriétés acides décelables).

3.3.2.2. Substitution du ligand

Le comportement acido-basique des complexes $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(PDTA)^-$ est semblable à celui de $Cr(EDTA)H_2O^-$ (voir ci-dessous), quoique ne renfermant pas (contrairement à ce dernier) de molécule d'eau de coordination: la présence d'une bande unique vers 1640 cm^{-1}, dans la région 1500-1800 cm^{-1} du spectre infrarouge, prouve que les quatre groupes carboxyliques sont liés à Cr par des liaisons équivalentes et, au moins partiellement, covalentes. La formation d'un composé hydroxo ne peut donc résulter que de la substitution d'un ion hydroxyle à l'un des groupes initialement liés à Cr.

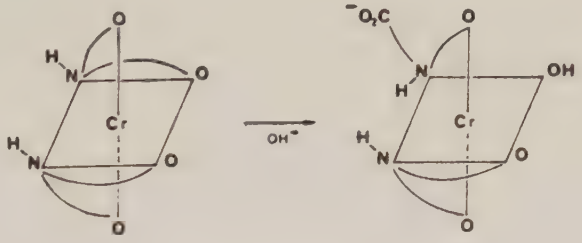
a) Etude de la réaction entre $Cr(IDA)_2^-$ et OH^-

$$Cr(IDA)_2^- + OH^- \longrightarrow Cr(IDA)_2OH^{2-} \qquad (1)$$

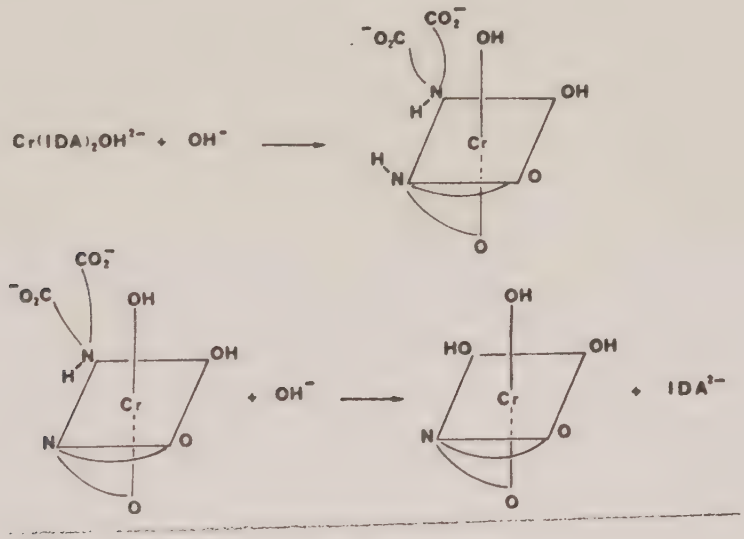
La courbe de titrage "instantané" de $Cr(IDA)_2^-$ présente un point d'équivalence (peu net) en x = 1. Une observation attentive révèle que le pH n'atteint pas immédiatement sa valeur d'équilibre, lors de chaque addition de base : le pH commence par croître rapidement, puis diminue et se stabilise ; le phénomène, quoique rapide, est très nettement perceptible et ne peut être attribué à une mauvaise réponse de l'électrode ; la consommation des ions OH^- est donc rapide, mais non immédiate.

La réaction (1) s'accompagne d'un changement du spectre ; on peut de cette façon recouper les résultats de l'étude potentiométrique : entre x = 0 et x = 1, les spectres passent par trois points isobestiques à 540, 460 et 400 nm ; les courbes d = f(x), à λ fixé,

présentent une cassure en x = 1 (figure 21). Le spectre du complexe $Cr(IDA)_2OH^{2-}$ (seul présent en x = 1) rappelle fortement celui de $Cr(EDTA)OH^{2-}$; la bande située à 396 nm, en particulier, possède un épaulement du côté des grandes longueurs d'onde (figure 22). De cette analogie, on peut déduire que dans la réaction (1) la substitution porte sur un groupe carboxylate.



L'analyse des spectres au-delà de x = 1 montre que $Cr(IDA)_2OH^-$ réagit lui-même avec un excès d'ions OH^-. L'évolution des spectres en fonction de x et du temps peut qualitativement s'expliquer par les réactions suivantes :



(2)

(3)

Il faut y ajouter les réactions de polymérisation dont la vitesse dépend fortement de x ; en x = 3, elles sont assez lentes pour ne pas interférer avec la réaction globale : (2) + (3)

$$Cr(IDA)_2OH^{2-} + {}_2OH^- \longrightarrow Cr(IDA)(OH)_3^{2-} + IDA^{2-}$$

Pour une concentration en complexe égale à $2{,}5.10^{-2}$M, le $t_{1/2}$ de cette réaction est voisin de 30 minutes, à 25°C.

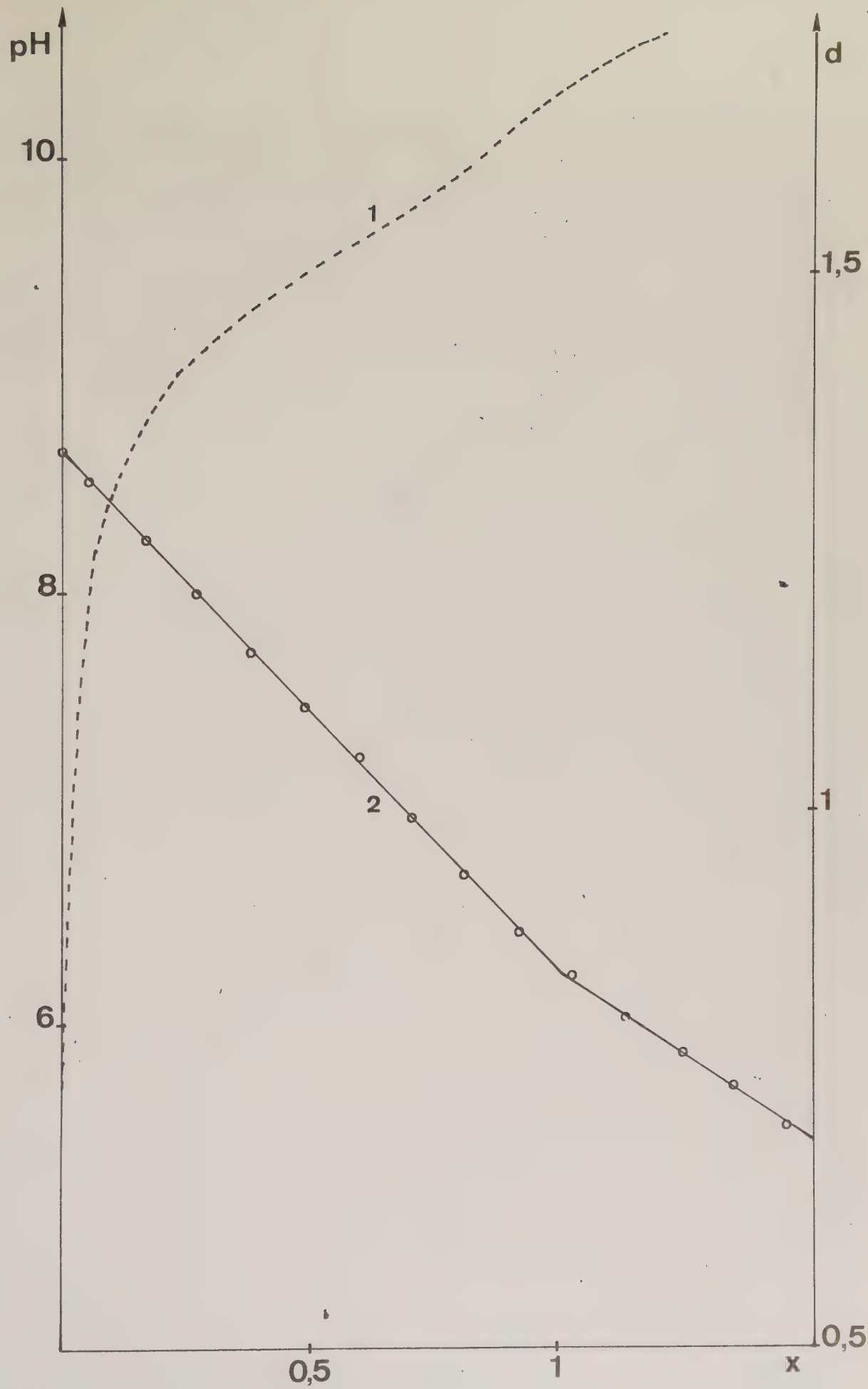


Figure 21 : Courbes de titrage "instantané" de $Cr(IDA)_2^-$ par OH^-
1 : pH = f(x) ; 2 : d = f(x) à λ = 500 nm (c = $3,7.10^{-2}$M ; ℓ = 5 mm)

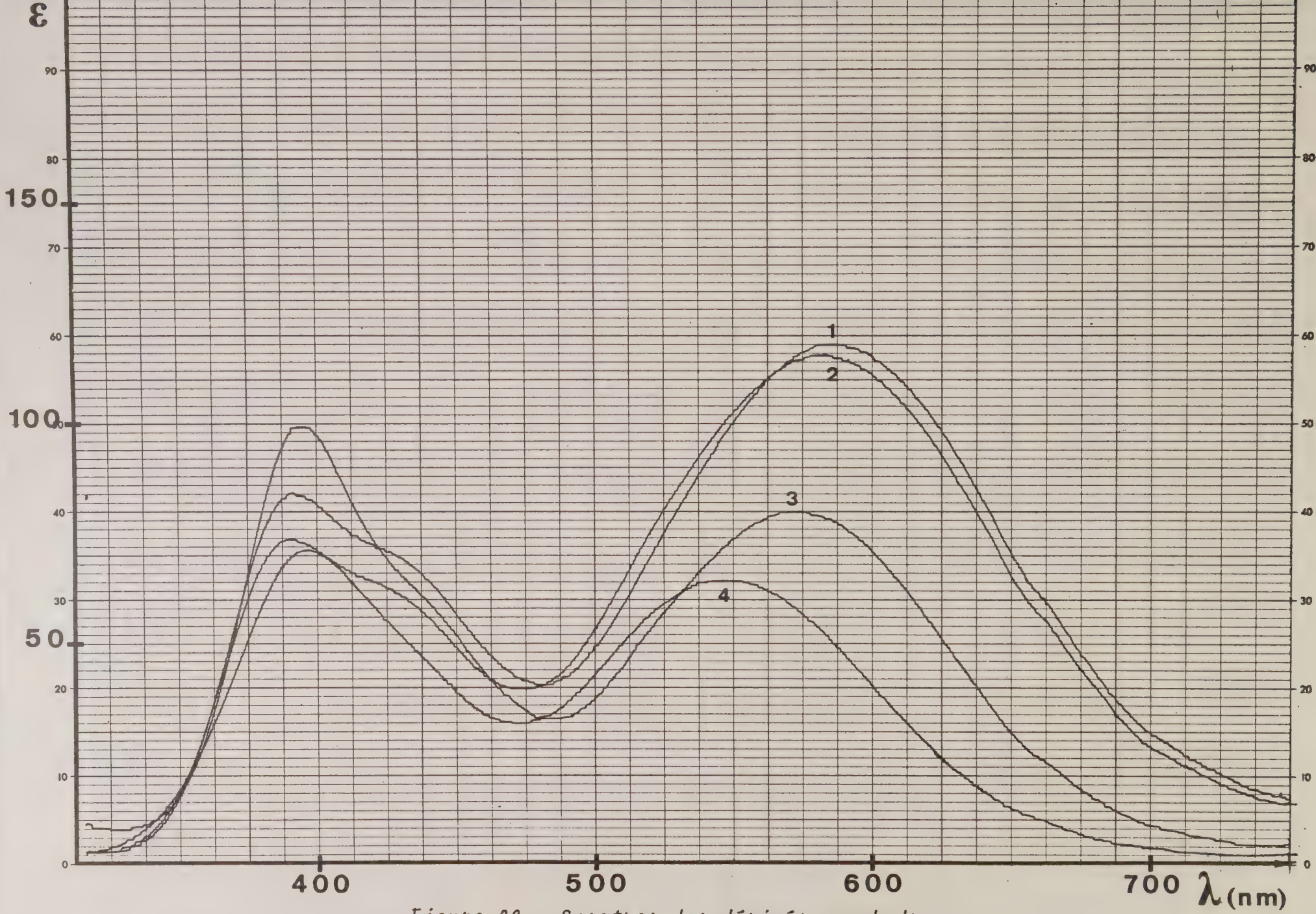


Figure 22 : Spectres des dérivés monohydroxo

1 : $Cr(EDTA)OH^{2-}$; 2 : $Cr(CDTA)OH^{2-}$; 3 : $Cr(PDTA)OH^{2-}$; 4 : $Cr(IDA)_2OH^{2-}$

Le spectre du produit de la réaction est identique à celui que l'on obtient par alcalinisation directe de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$. Le dosage du ligand libre par Cu^{++} a confirmé la libération d'une mole de ligand par mole de $Cr(IDA)_2^-$: Cu^{++} en tampon acétique de pH 5,50 forme avec H_2IDA un complexe 1/1 dont le maximum d'absorption se situe à 725 nm ; on procède à un étalonnage préalable, puis on fait rapidement, et dans les mêmes conditions, une mesure avec la solution que l'on étudie (l'équilibre $Cr(IDA)(H_2O)_2OH + HIDA^- \rightleftarrows Cr(IDA)_2^-$ est suffisamment lent pour que l'on puisse appliquer cette méthode).

La réaction (1) peut également être suivie par polarographie. On a vu (3.2.1.3) que $Cr(IDA)_2^-$ est caractérisé par une vague de réduction de $1e^-$ dont le $E_{1/2}$ est égal à - 1,25 V à pH 5. La hauteur "instantanée" de cette vague est constante jusque vers pH 7 ; elle diminue ensuite et s'annule vers pH 11. En portant $\log \frac{h_0-h}{h}$ en fonction de pH, on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses pour pH 10. Le pK apparent ainsi déterminé est très peu supérieur au pK thermodynamique calculé à partir de la courbe de titrage potentiométrique ; cela s'explique par le fait que l'équilibre (1), quoique rapide, reste lent vis à vis de la réduction électrochimique.

La réaction (1) trop rapide pour être suivie par les méthodes d'analyse conventionnelles peut être étudiée par la technique du flux stoppé. On a enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre AMINCO-MORROW les variations d'absorption accompagnant l'alcalinisation de $Cr(IDA)_2^-$ (figure 23). La réaction a été suivie à 620 nm dans les conditions suivantes : concentration en complexe : $7,5.10^{-3}$M ; μ = 1M $NaClO_4$; Θ = 25 ± 1°C. En présence d'un excès d'ions OH^- ($[OH^-]/[Cr(IDA)_2^-] = 10$) la courbe $\log(d_\infty - d_t) = f(t)$ est une droite pendant les 25 premières secondes de réaction ; elle s'en écarte ensuite avec l'intervention des réactions (2) et (3) (figure 25). La constante du pseudo 1er ordre ainsi déterminée est égale à $4,20.10^{-2}$ sec^{-1} ($t_{1/2}$ = 16,4 sec). On obtient un résultat du même ordre ($k_1 = 4,50.10^{-2} sec^{-1}$) en effectuant l'alcalinisation par mélange avec un tampon $HIDA^-/IDA^{2-}$ de pH 10,50.

On a fait varier la concentration en ions OH^- afin d'en étudier l'influence éventuelle sur k_1 : k_1 paraît indépendant de OH^- ; ainsi pour $[OH^-] = [Cr(IDA)_2^-] = 7,5.10^{-3}$M, on obtient encore une droite en portant $\log(d_\infty - d_t)$ en fonction de t ; la pente de cette droite donne $k_1' = 4,60.10^{-2} sec^{-1}$.

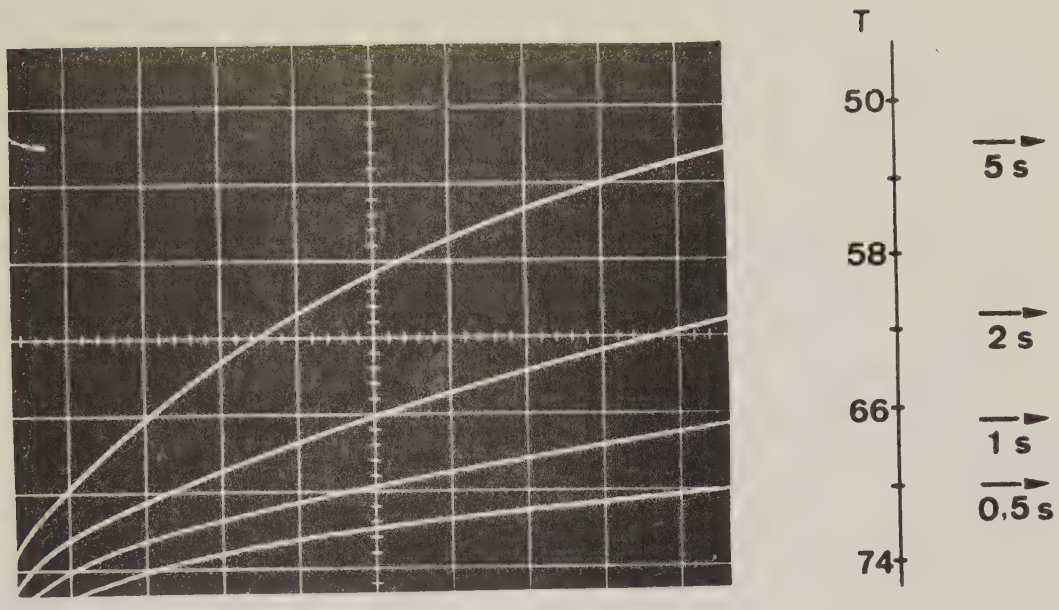


Figure 23 : Etude de la réaction $Cr(IDA)_2^-$ + OH^- → $Cr(IDA)_2\,OH^{2-}$
c = $7,5.10^{-3}$M ; $[OH^-]$ = 0,1 M ; μ = 1 ($NaClO_4$) ; Θ = 25°C ; λ = 620 nm

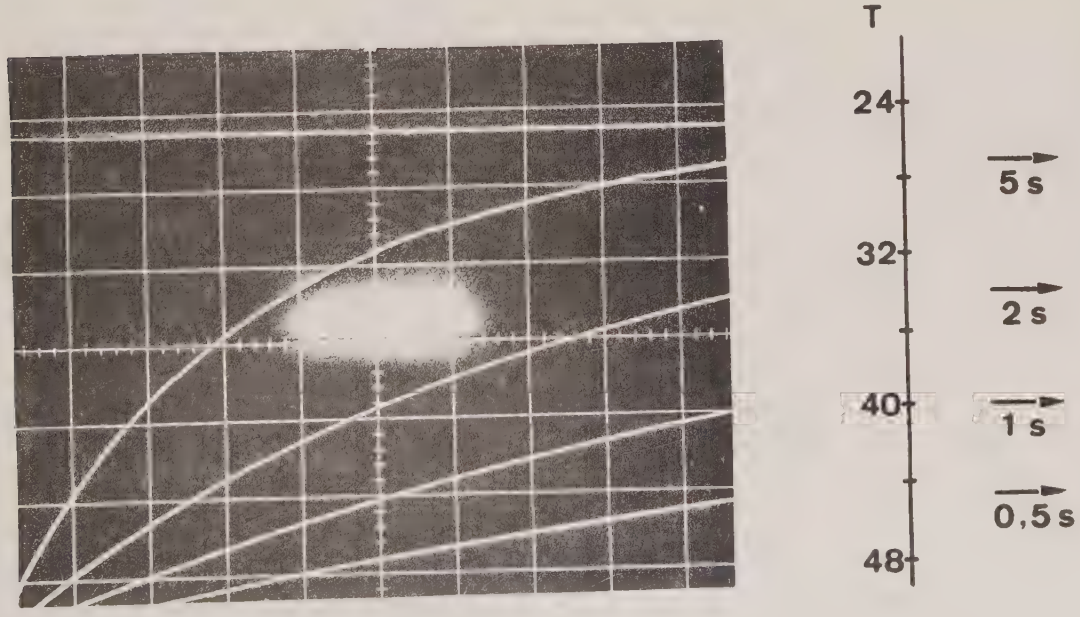


Figure 24 : Etude de la réaction $Cr(PDTA)^-$ + OH^- → $Cr(PDTA)OH^{2-}$
c = 10^{-2}M ; $[OH^-]$ = 0,1 M ; μ = 1 ($NaClO_4$) ; Θ = 25°C ; λ = 445 nm

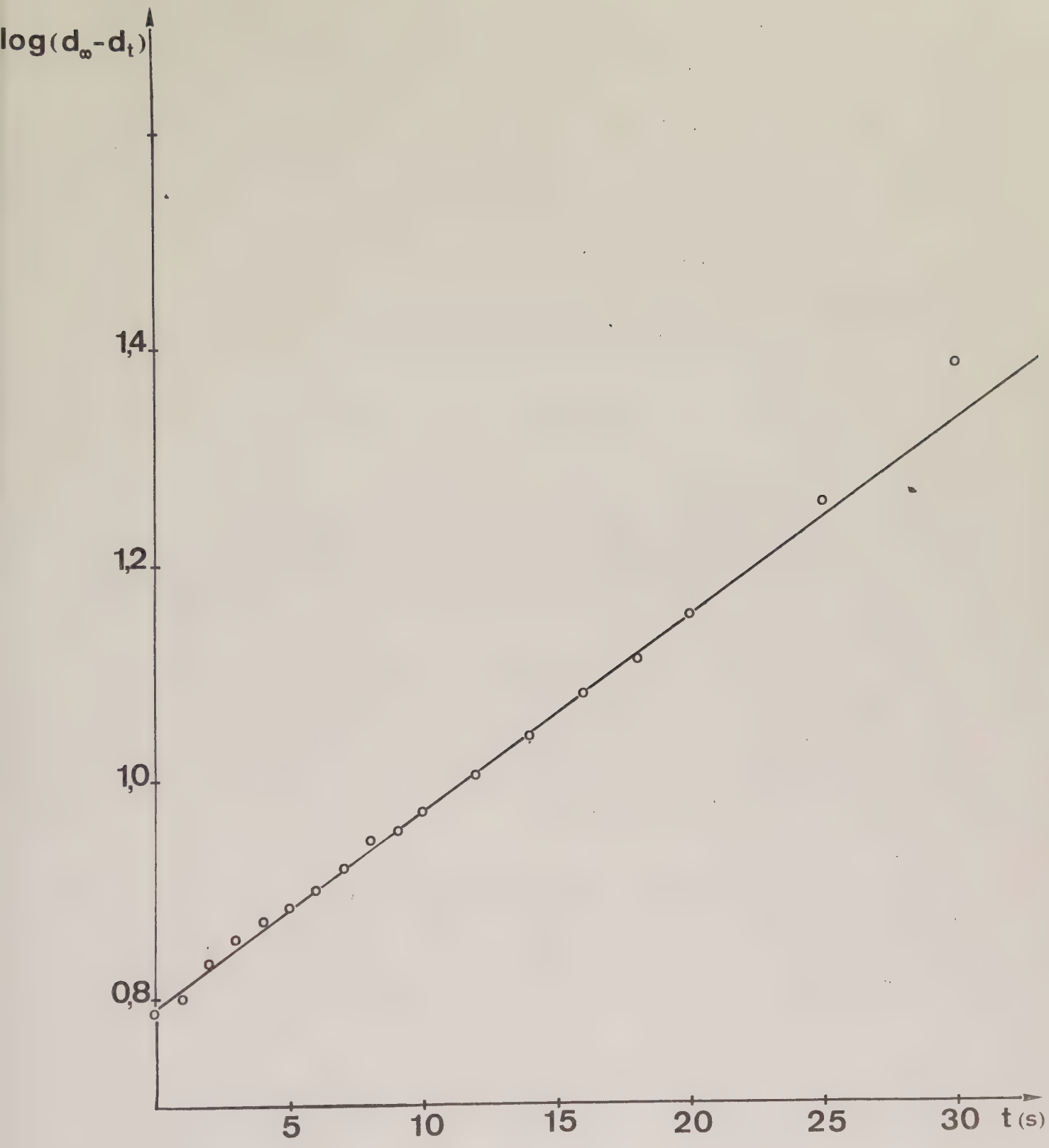


Figure 25 : Cinétique de la réaction $Cr(IDA)_2^- + OH^- \rightarrow Cr(IDA)_2OH^{2-}$

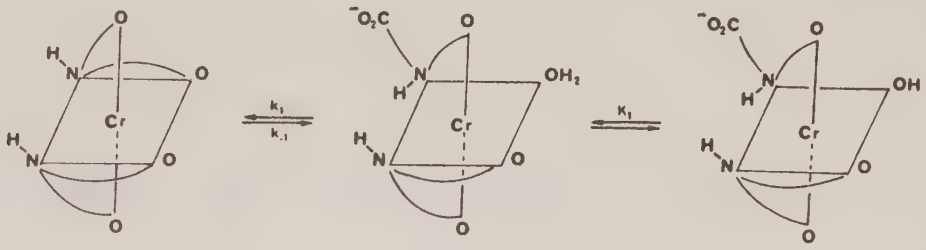
$c = 7,5.10^{-3}M$; $[OH^-] = 0,1$ M ; $\mu = 1$ ($NaClO_4$) ; $\Theta = 25°C$

On ne saurait être surpris de cette indépendance ; en solution aqueuse, on ne connaît pratiquement aucun exemple de substitution directe (c'est-à-dire par un mécanisme SN_2) d'un groupe nucléophile sur un complexe de Cr(III) ou de Co(III). La substitution par les ions OH^- (catalyse basique) est parfois du premier ordre en OH^- mais on admet généralement qu'elle ne procède pas par un simple mécanisme SN_2, mais plus vraisemblablement par un mécanisme du type $SN_1C.B$ (voir ci-dessous).

On ne peut manquer de comparer la réaction (1) à cette autre réaction de substitution, récemment étudiée par THORNELEY et SYKES[21] :

$$Cr(EDTA)OH^{2-} + OH^- \rightleftarrows Cr(EDTA)(OH)_2^{3-}$$

dont la constante de vitesse est égale à $4{,}60.10^{-3}\,sec^{-1}$ (à Θ= 25°C et pour μ = 1M $NaClO_4$) et est également indépendante de $[OH^-]$. Par analogie, on proposera donc pour la réaction (1) le schéma suivant qui explique la loi de vitesse observée.

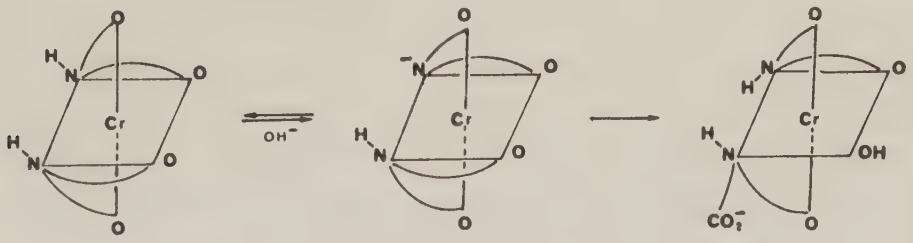


La constante thermodynamique calculée ($K = 2{,}85.10^{-10}$) correspond, selon ce schéma, à $\frac{k_1}{k_{-1}} . K_1$. Si l'on adopte pour K_1 la valeur 3.10^{-8} (obtenue pour $Cr(EDTA)H_2O^-$), on calcule k_{-1} = 4,75 sec^{-1}.

Les constantes k_1 et k_{-1} sont remarquablement élevées pour des réactions de substitution portant sur Cr(III) ; ces exemples ne sont cependant pas uniques : des valeurs comparables ont été obtenues dans l'étude du complexe $Cr(EDTA)H_2O^-$ [21].

Il faut signaler que le complexe *trans* $Cr(MIDA)_2^-$ se comporte vis à vis des ions OH^- de façon très différente de *cis* $Cr(IDA)_2^-$: la réaction de substitution est lente et ne peut être dissociée des réactions de polymérisation. On peut se demander si cette différence doit être mise au compte du changement de symétrie ou de la simple

substitution des atomes d'hydrogène (portés par les atomes d'azote) par des groupements CH_3. Le premier élément paraît être déterminant car le complexe $Cr(PDTA)^-$ se comporte comme $Cr(IDA)_2^-$ (voir ci-dessous) ; cette analogie permet d'ailleurs d'exclure un mécanisme du type $SN_1C.B$ que l'on pourrait invoquer pour $Cr(IDA)_2^-$:



mais qui ne peut intervenir pour $Cr(PDTA)^-$ dépourvu d'hydrogène "acide".

La même différence de réactivité se manifeste dans le comportement des complexes $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(MIDA)_2^-$ vis à vis des acides. WEYH et HAMM[45] ont étudié les réactions :

$$Cr(IDA)_2^- \xrightarrow[(H^+)]{} Cr(IDA)(H_2O)_3^+ + H_2IDA$$

et

$$\textit{trans}\ Cr(MIDA)_2^- \xrightarrow[(H^+)]{} Cr(MIDA)(H_2O)_3^+ + H_2MIDA$$

Les lois de vitesse de ces réactions comprennent chacune un terme d'ordre 1 en H^+ et d'ordre 1 en complexe ; les constantes de vitesse relatives à ces termes sont respectivement égales à $7{,}08\ 10^{-3}\ M^{-1}sec^{-1}$ et $1{,}88.10^{-4}\ M^{-1}\ sec^{-1}$ (à 25°C pour μ = 0,9 M $LiClO_4$). Le complexe *cis* apparaît donc bien plus labile que le complexe *trans*.

Si la différence de symétrie paraît en premier lieu responsable de la différence de réactivité observée entre les complexes $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(MIDA)_2^-$, on ne peut toutefois pas ignorer l'influence des effets stérique et inductif attachés aux groupements méthyl. KULA[46,47] a en effet constaté que la vitesse d'échange du ligand (mesurée par R.M.N.) dans les complexes $M_0O_3IDA^{2-}$ et $M_0O_3MIDA^{2-}$ (dont les structures sont vraisemblablement les mêmes) est nettement plus grande pour le premier.

b) Etude de la réaction entre $Cr(PDTA)^-$ et OH^-

Le comportement de $Cr(PDTA)^-$ vis à vis de OH^- rappelle celui de $Cr(IDA)_2^-$; il est cependant plus simple car il se limite à la formation d'un dérivé monohydroxo selon la réaction :

$$Cr(PDTA)^- + OH^- \rightleftarrows Cr(PDTA)OH^{2-} \qquad (1')$$

La courbe de titrage potentiométrique ne présente pas de point d'équivalence mais la réaction peut être étudiée par spectrophotométrie : les courbes d = f(x) à λ fixé confirment la formation d'un dérivé monohydroxo (figure 26). Celle-ci n'est toutefois complète qu'en présence d'un excès de OH^-. Le spectre de $Cr(PDTA)OH^{2-}$ est analogue à ceux de $Cr(EDTA)OH^{2-}$ et $Cr(IDA)_2OH^{2-}$.

La réaction a été étudiée par la technique du flux stoppé (figures 24 et 27) ; les résultats sont tout à fait comparables à ceux du système $Cr(IDA)_2^-$ - OH^- : $k_1' = 4{,}40.10^{-2}$ sec^{-1} à 25°C et μ = 1M $NaClO_4$.

Remarque : il est curieux de noter que le complexe $Cr(BDTA)^-$, homologue supérieur de $Cr(PDTA)^-$ et qui possède la même structure, ne présente pas la même réaction avec OH^-.

3.4. DERIVES HYDROXYLES POLYNUCLEAIRES

3.4.1. Formation à partir de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$

3.4.1.1. Résultats des mesures potentiométriques

Les valeurs "instantanées" du pH, indépendantes de c, obtenues par alcalinisation de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ (voir 3.3.2.1) ne se maintiennent pas ; au terme de l'évolution, qui dure plusieurs jours à température ordinaire, les courbes de titrage présentent dans leur partie acide (la seule que nous analyserons) une zone tamponnée vers pH 4 et un point d'équivalence en x = 1,5 (celui-ci est cependant peu net : il y a montée progressive du pH qui passe de 5 à 8 entre x = 1,3 et x = 1,7) (figure 28).

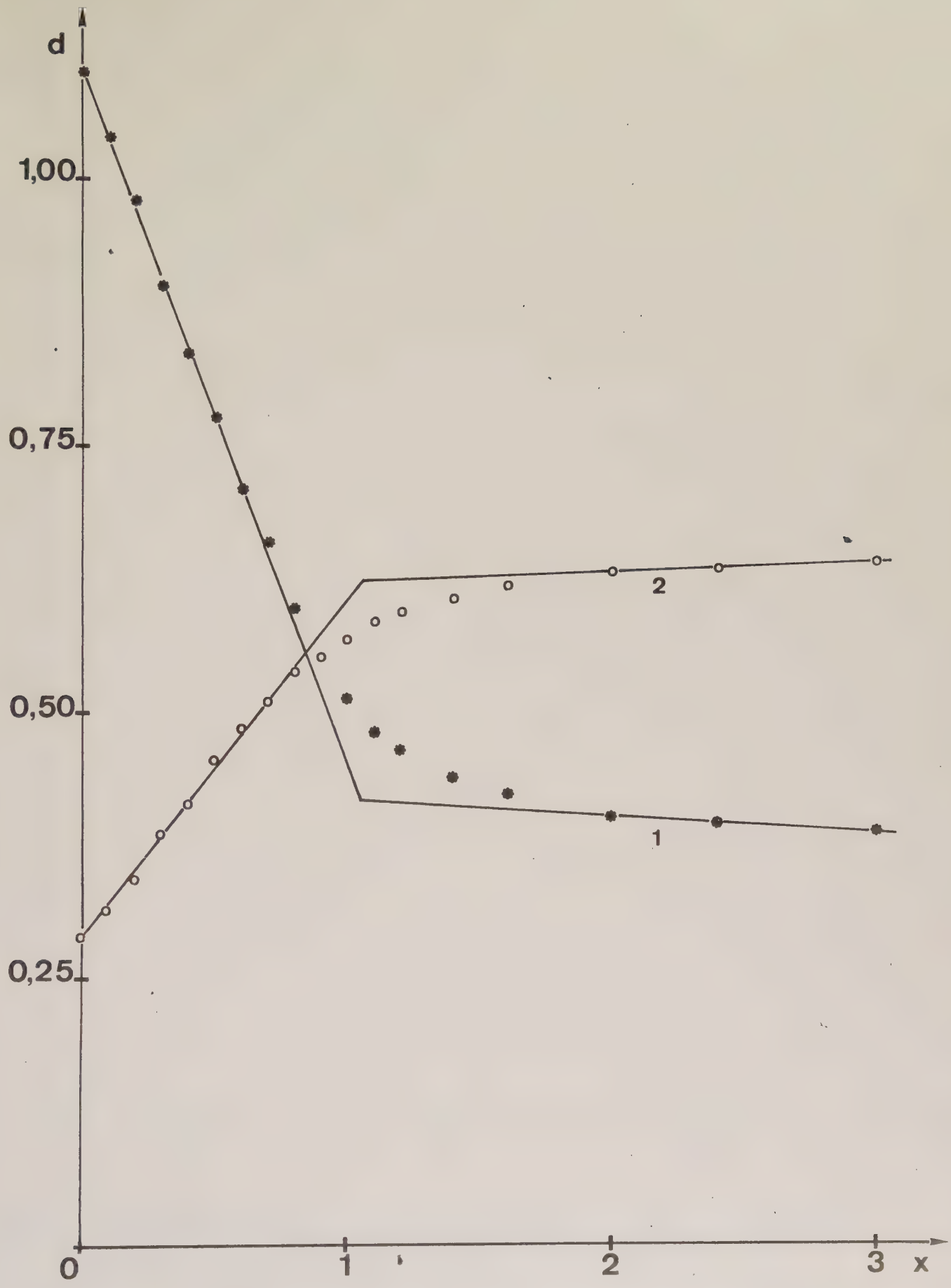


Figure 26 : Courbes de titrage spectrophotométrique de $Cr(PDTA)^-$ par OH^-

$c = 10^{-2}$ M ; ℓ = 10 mm

1 : λ = 500 nm ; 2 : λ = 425 nm

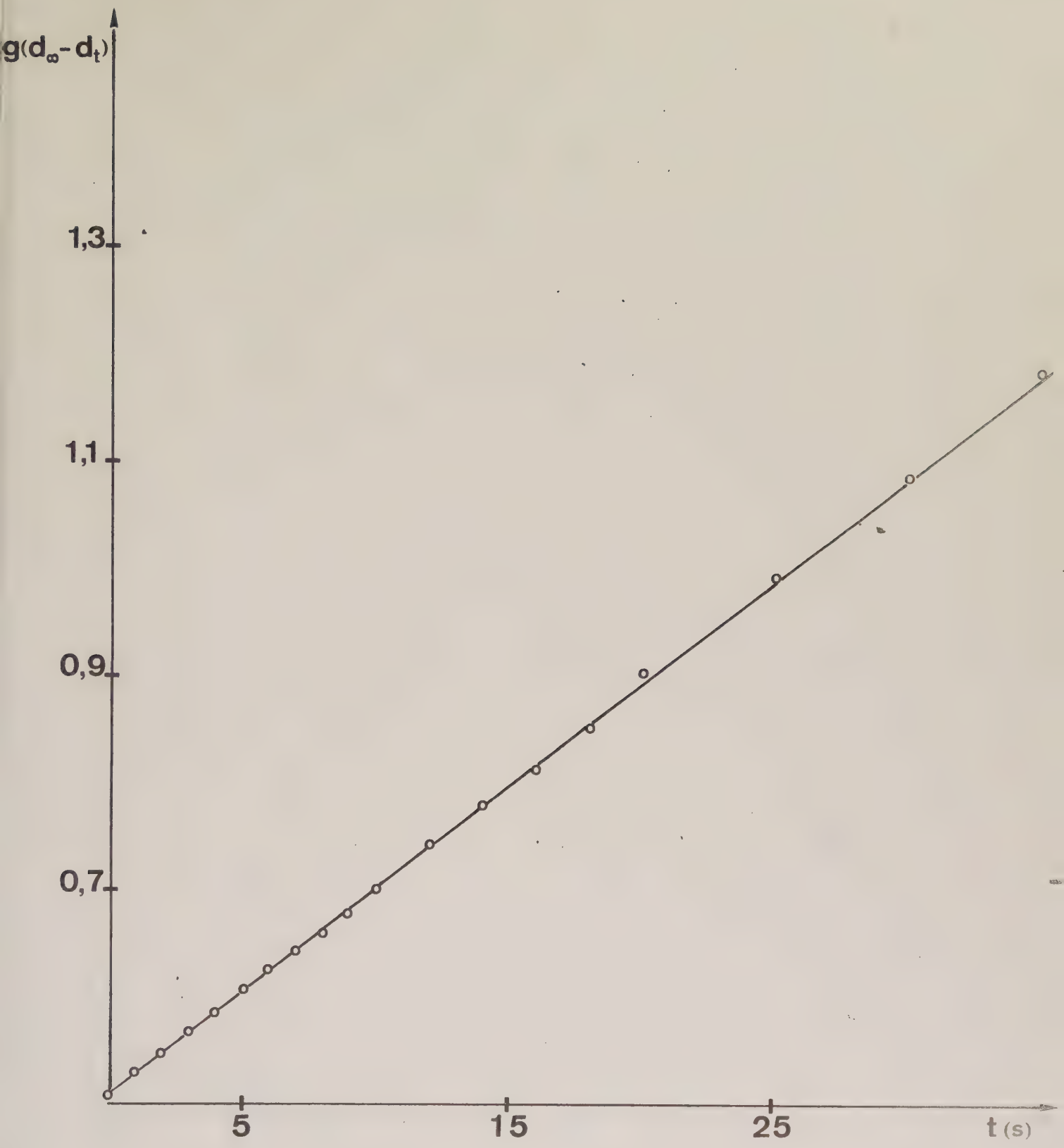


Figure 27 : Cinétique de la réaction $Cr(PDTA)^- + OH^- \rightarrow Cr(PDTA)OH^{2-}$
$c = 10^{-2}M$; $[OH^-] = 0,1M$; $\mu = 1 (NaClO_4)$; $\Theta = 25°C$

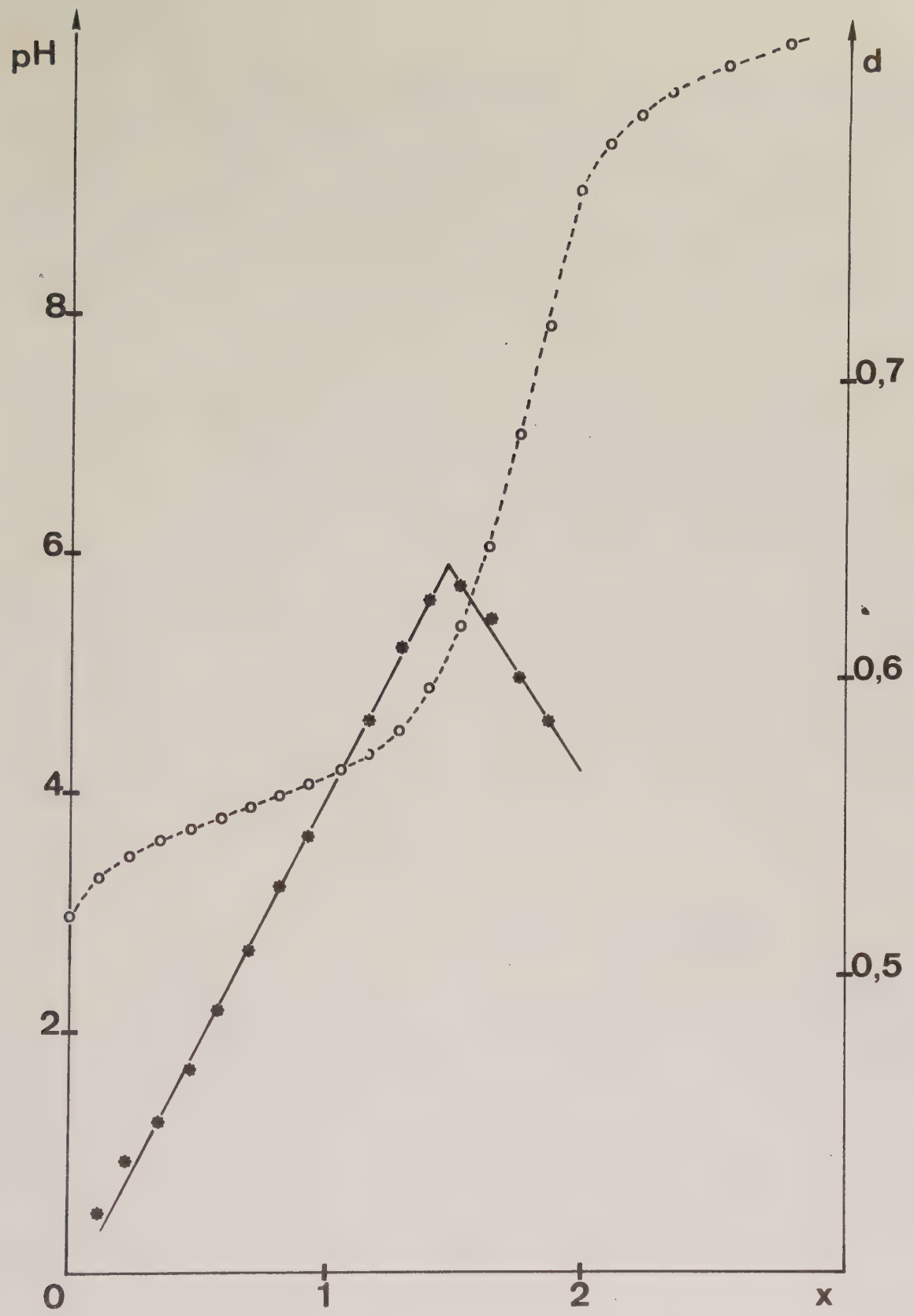


Figure 28 : Courbes de titrage, à l'équilibre, de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$
$c = 10^{-2}M$; $\mu = 1 (NaClO_4)$

Les courbes de titrage pH = f(x) tracées pour différentes concentrations C en $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ ne coïncident plus à l'équilibre (figure 29) ; elles sont à peu près uniformément décalées dans la région tamponnée et se rencontrent en x = 1,5. $\frac{\partial\ pH}{\partial\ \log\ c}$ est négatif, ce qui indique une diminution du nombre de particules par rapport à l'état initial (x = 0) constitué par l'ion mononucléaire $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$.

En x = 1,5 (pH ≃ 6), les mesures donnent :

c (mole/litre)	$4,80.10^{-2}$	$2,40.10^{-2}$	$1,20.10^{-2}$	6.10^{-3}
log c	- 1,32	- 1,62	- 1,92	- 2,22
S	6,102	6,301	6,514	6,769

On a donc $\frac{\partial S}{\partial\ \log\ c} \simeq -\frac{2}{3}$

et par suite $\frac{N_0 - N}{c} = \frac{2}{3}$

D'où, compte tenu que $N_0 = C$, $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{3}$.

3.4.1.2. Spectres d'absorption

Entre x = 0 et x = 1,5, les spectres d'absorption des solutions à l'équilibre passent par deux points isobestiques pour les longueurs d'onde suivantes : λ = 575 nm et λ = 486 nm ; ils possèdent de plus une région commune entre 360 et 375 nm.

Remarque : On constate lors du vieillissement des solutions une augmentation sensible de l'absorption dans le proche U.V., ce qui constitue l'indice de la formation de composés polynucléaires.

3.4.1.3. Etude polarographique

Elle révèle un comportement plus complexe que ne le laissent supposer les études potentiométrique et spectrophotométrique. Les solutions à l'équilibre ont été analysées à pH 4,0 selon le procédé indiqué en 3.2.1.3. On constate (figure 30) que lorsque x

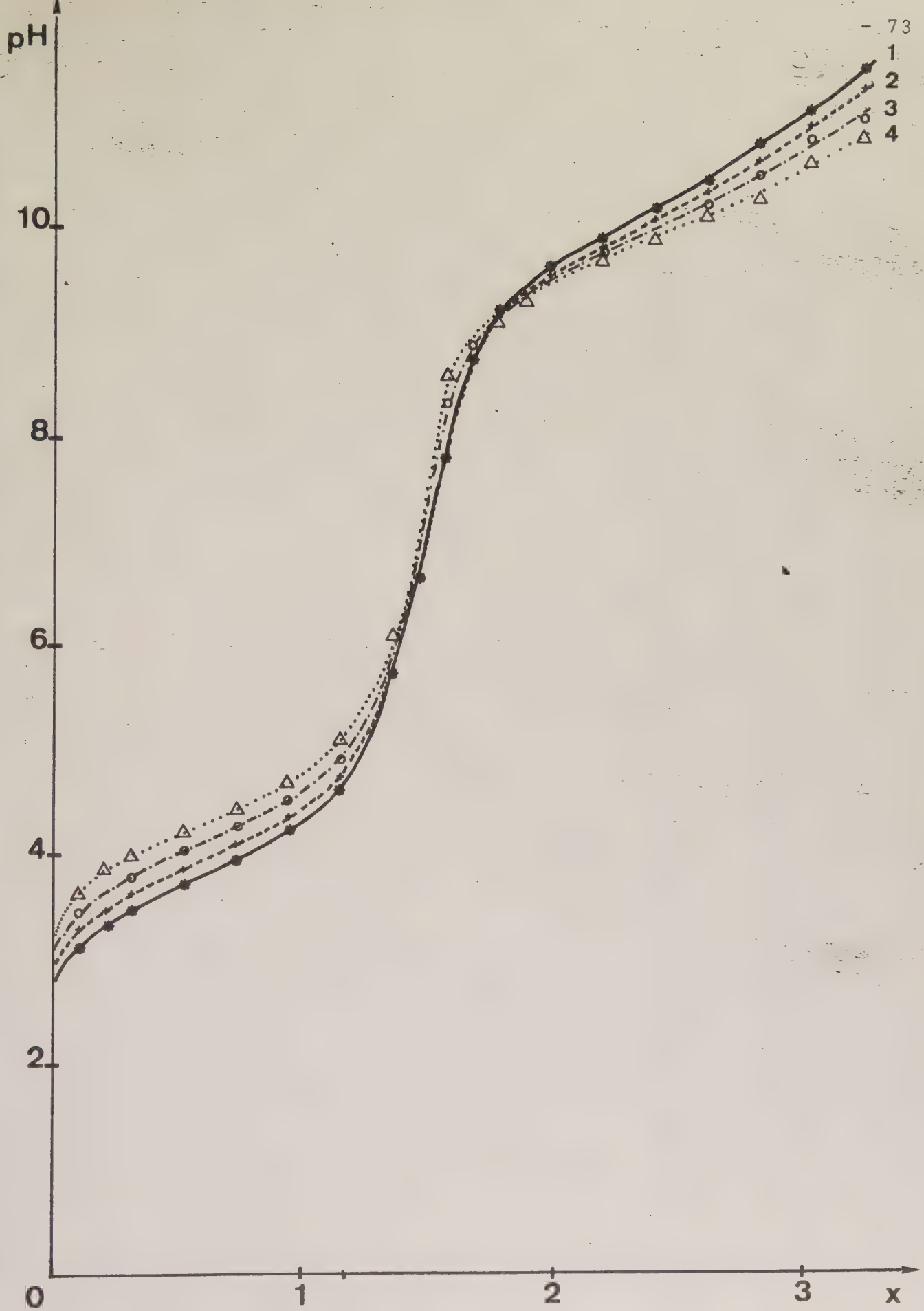


Figure 29 : Courbes de titrage, à l'équilibre, de $Cr(IDA)_2^-$; μ = 1 (KCℓ)
: c = $4,80.10^{-2}$M ; 2 : c = $2,40.10^{-2}$M ; 3 : c = $1,20\ 10^{-2}$M ; 4 : c = 6.10^{-3}M

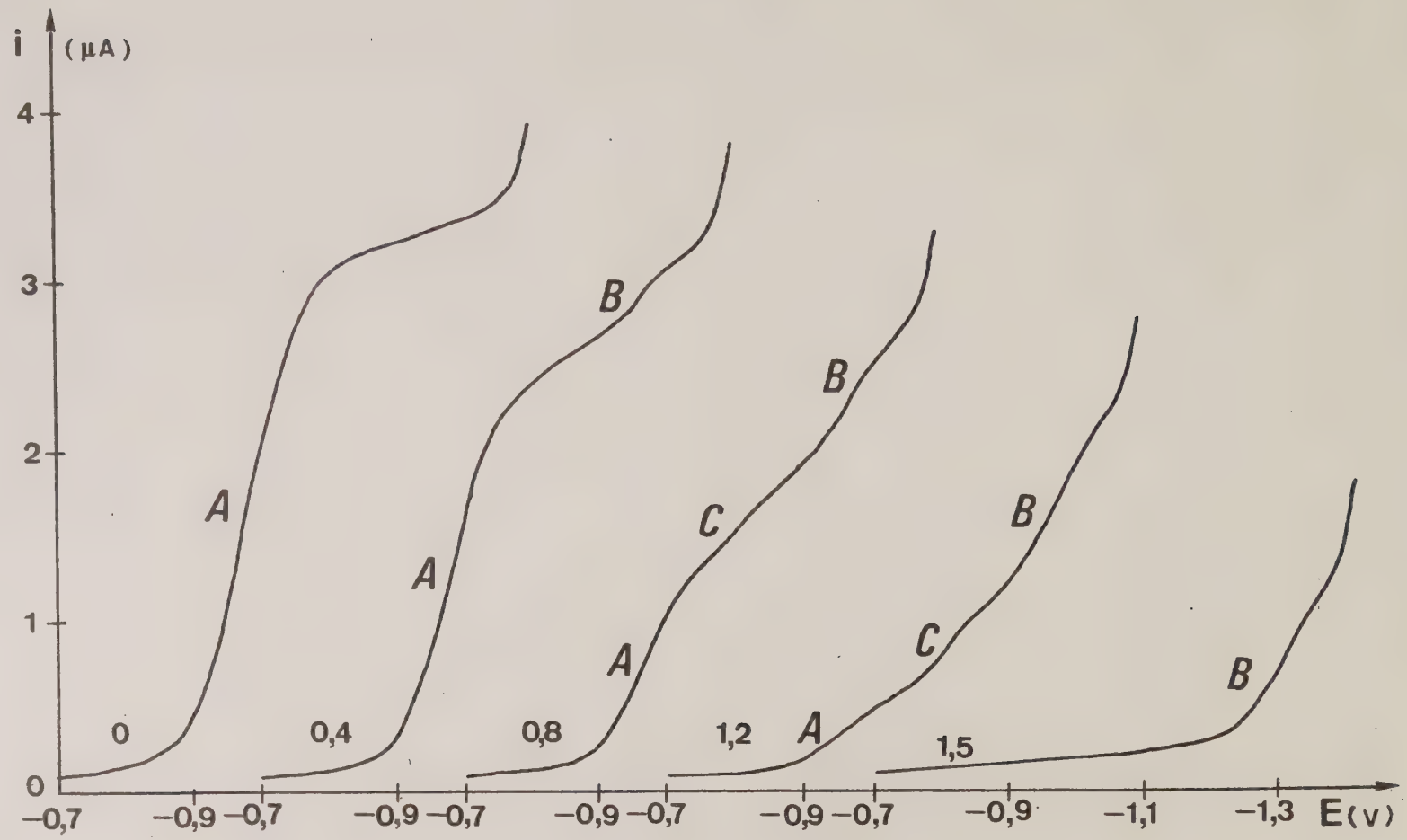


Figure 30 : Etude polarographique, à l'équilibre, des solutions alcalinisées de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$

Tampon acétique pH = 4 ; [Cr] = 10^{-3}M ; (les chiffres donnent la valeur de x)

croît, la hauteur de la vague A ($E_{1/2}$ = - 0,98 V) attribuée, comme on l'a vu (3.2.1.3.), à l'espèce mononucléaire $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$, diminue en même temps qu'il apparaît une vague B de $E_{1/2}$ = - 1,25 V, indiquant la formation de $Cr(IDA)_2^-$. La hauteur de la somme A+B est inférieure à la hauteur de A en x = 0. D'autre part, au voisinage de x = 1, on observe l'apparition d'une vague supplémentaire C de $E_{1/2}$ = - 1,10 V. En x = 1,5, il ne subsiste que la vague B dont la hauteur est environ le quart de celle de A en x = 0.

L'existence de $Cr(IDA)_2^-$ dans les solutions à l'équilibre, révélée par l'étude polarographique, a été confirmée par échange sur résine anionique (Dowex 2×8, 50-100 mesh, forme Cl^-) et par électrophorèse sur papier.

3.4.1.4. Interprétation. Comparaison avec des systèmes voisins

Si l'on ne tenait compte que de l'allure des courbes de titrage pH = f(x) et d = f(x), on serait tenté de conclure à la formation d'une espèce polynucléaire unique renfermant 1,5 OH^- par Cr, donc de formules possibles : $Cr_2(IDA)_2(OH)_3^-$ ou $Cr_4(IDA)_4(OH)_6^{2-}$. Ces formules doivent être rapprochées de celles de certaines chromiammines :

- $Cr_2(NH_3)_6(OH)_3^{3+}$ identifié par SCHÄFFER[117] dans les solutions ammoniacales de Cr(III) ; structure probable $(NH_3)_3Cr\langle^{OH}_{OH}\rangle Cr(NH_3)_3^{3+}$.

- $Cr_4(NH_3)_{12}(OH)_6^{6+}$: sel rhodosochromique, isolé sous forme chlorure par S.M. JÖRGENSEN, ayant même composition que le précédent mais une condensation différente ; sa structure a été récemment déterminée par BANG[48].

- $Cr_4(en)_6(OH)_6^{6+}$ préparé par PFEIFFER[49] et dont la structure est identique à celle du complexe rhodosochromique[49a].

On devrait toutefois avoir en x = 1,5, si cette hypothèse était exacte, $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$, alors que la valeur expérimentale est $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{3}$. Mais surtout, cette interprétation est totalement contredite

par l'étude polarographique qui démontre la formation de $Cr(IDA)_2^-$. S'il n'y a, en plus de cette dernière espèce, qu'un seul composé polynucléaire présent en x = 1,5 (ce que suggèrent les résultats d'électrophorèse sur papier), on est conduit à lui attribuer la formule $Cr(IDA)_3(OH)_6^-$ qui tient compte du nombre d'ions OH^- combinés et de la proportion de $Cr(IDA)_2^-$ existant au point d'équivalence. Le processus de polymérisation pourrait être globalement représenté par la réaction :

$$4\ Cr(IDA)(H_2O)_3^+ + 6\ OH^- \rightarrow Cr(IDA)_2^- + Cr_3(IDA)_3(OH)_6^-$$

Le système est en réalité plus compliqué encore car la proportion de $Cr(IDA)_2^-$ dans les solutions à l'équilibre n'augmente pas linéairement avec x. D'autre part, il faut prendre en considération la vague supplémentaire C qui pourrait être due à des polycations de Cr(III) résultant de la dismutation de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$ selon le schéma :

$$2\ Cr(IDA)(H_2O)_3^+ \rightarrow Cr(IDA)_2^- + Cr(H_2O)_6^{3+}$$

$$Cr(H_2O)_6^{3+} \rightarrow \text{polycations réductibles (vague C)} \rightarrow \text{polycations non réductibles}$$

On vérifie dans cet exemple l'inefficacité des mesures spectrophotométriques; les spectres des produits hydrolysé et non hydrolysé sont trop voisins, ce qui explique la persistance des points isobestiques alors que les solutions renferment plus de deux espèces.

Le comportement hydrolytique des complexes $Cr(MIDA)(H_2O)_3^+$ et $Cr(PIDA)(H_2O)_3^+$ est strictement analogue à celui de $Cr(IDA)(H_2O)_3^+$: les courbes pH = f(x) présentent un point d'équivalence en x = 1,5 (figure 31) et on a pu montrer la formation des complexes $Cr(MIDA)_2^-$ et $Cr(PIDA)_2^-$. La complexité de ces systèmes résulte

i) du nombre important de groupes aquo disponibles ; dès que l'ionisation d'un troisième groupe devient possible, ce qui est le cas des exemples étudiés, les probabilités de liaison entre motifs condensés sont fortement accrues, ainsi que les configurations possibles d'énergies voisines.

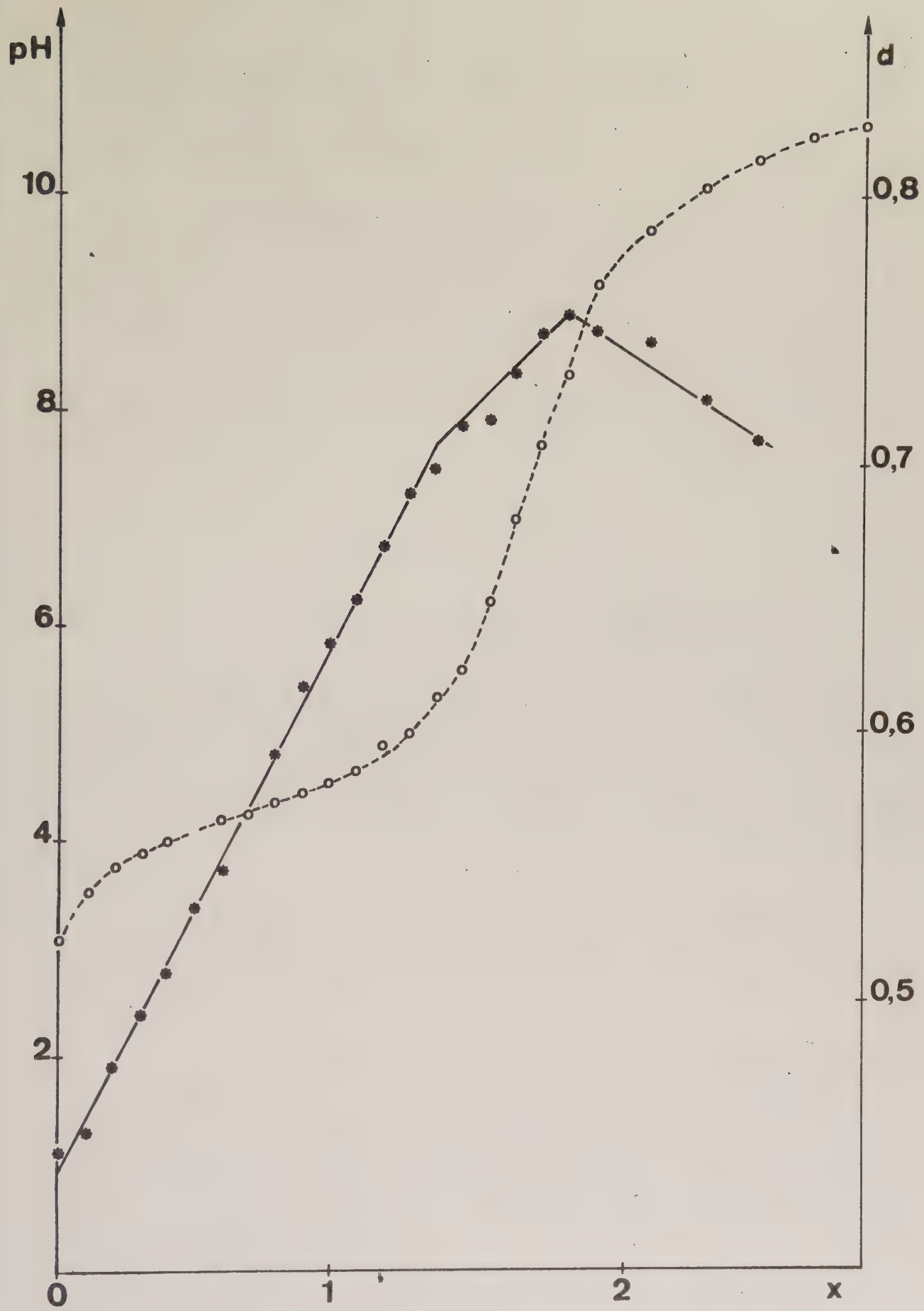


Figure 31 : Courbes de titrage, à l'équilibre, de $Cr(PIDA)(H_2O)_3^+$
$c = 10^{-2}M$; $\mu = 1 (NaClO_4)$

ii) de la forte tendance à former les complexes 2/1 ($Cr(IDA)_2^-$, $Cr(MIDA)_2^-$ ...) qui, à moins d'un défaut de ligand, sont les plus stables dans la zone de pH comprise entre x = 0 et x = 1,5.

La région alcaline (1,5 < x < 3) est cependant plus compliquée encore ; $Cr(IDA)_2^-$ s'hydrolyse à son tour ; il y a libération de ligand ; quand x croît, la compétition entre les ions OH^- et iminodiacétate est de plus en plus à l'avantage des premiers. A partir d'une certaine valeur de x, les espèces formées, fortement condensées, sont métastables par rapport à l'hydroxyde et l'état des solutions dépend alors fortement de la température à laquelle elles ont été maintenues.

3.4.2. Formation à partir de $Cr(IDA)_2^-$

La courbe de titrage - pH = f(x) -, à l'équilibre, de $Cr(IDA)_2^-$ présente un seul point d'équivalence en x = 3 (figure 32). Les équilibres sont réversibles jusque vers x = 2 ; au-delà de cette valeur, les solutions évoluent irréversiblement jusqu'à précipitation de l'hydroxyde très lentement à température ordinaire, rapidement à 100°C.

L'étude des spectres d'absorption fait apparaît en x = 1,5 un point d'équivalence qui n'existe pas sur la courbe pH = f(x). C'est ce domaine, compris entre x = 0 et x = 1,5, que nous avons principalement étudié.

A l'équilibre, les courbes pH = f(x) tracées pour différentes coneentrations c en $Cr(IDA)_2^-$ sont décalées : $\frac{\partial\ pH}{\partial\ \log c}$ est positif et l'on conclut donc à une augmentation du nombre de particules ; il a donc nécessairement libération de ligand. C'est ce qu'à confirmé le dosage du ligand libre par la méthode déjà indiquée (utilisant le complexe $Cu(IDA)(H_2O)_3$).

L'étude des spectres d'absorption suggère la formation d'une espèce polynucléaire unique : on observe en effet pour 0<x<1,5 quatre points isobestiques pour les longueurs d'onde suivantes : * (à partir de x = 1, environ, il y a toutefois de petits écarts). Mais on a vu qu'il fallait faire des réserves sur les conclusions des études spectroscopiques.

* *575, 450, 400 et 340 nm.*

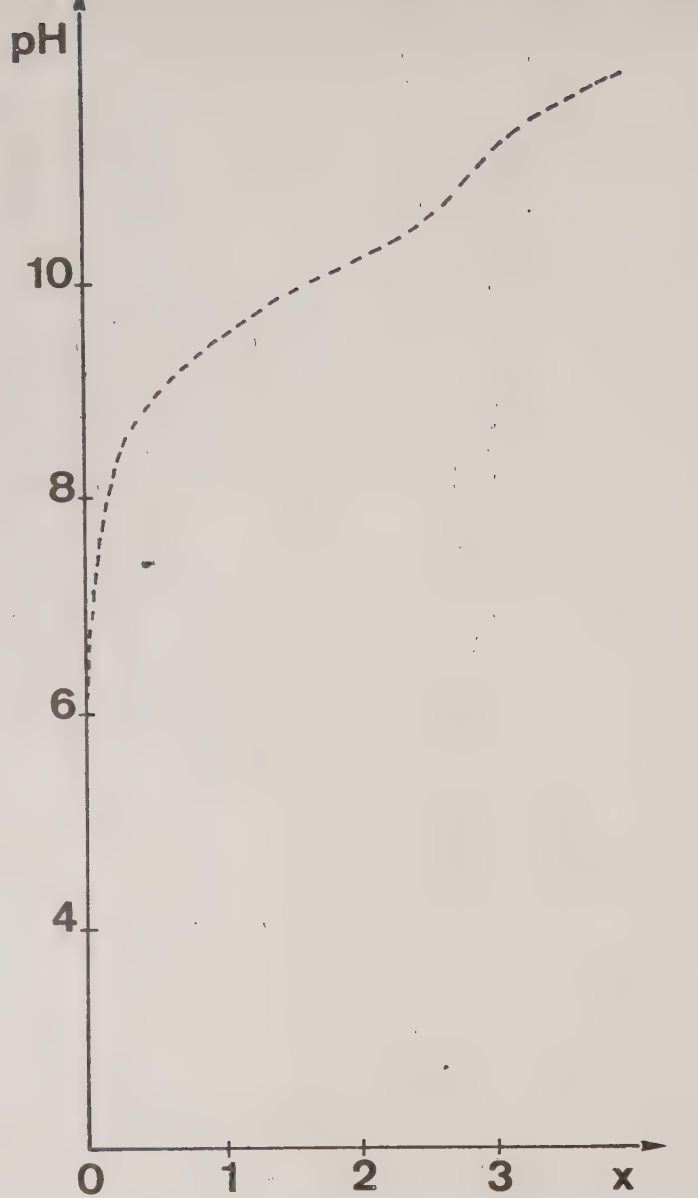


Figure 32 : Courbe de titrage, à l'équilibre, de $Cr(IDA)_2^-$

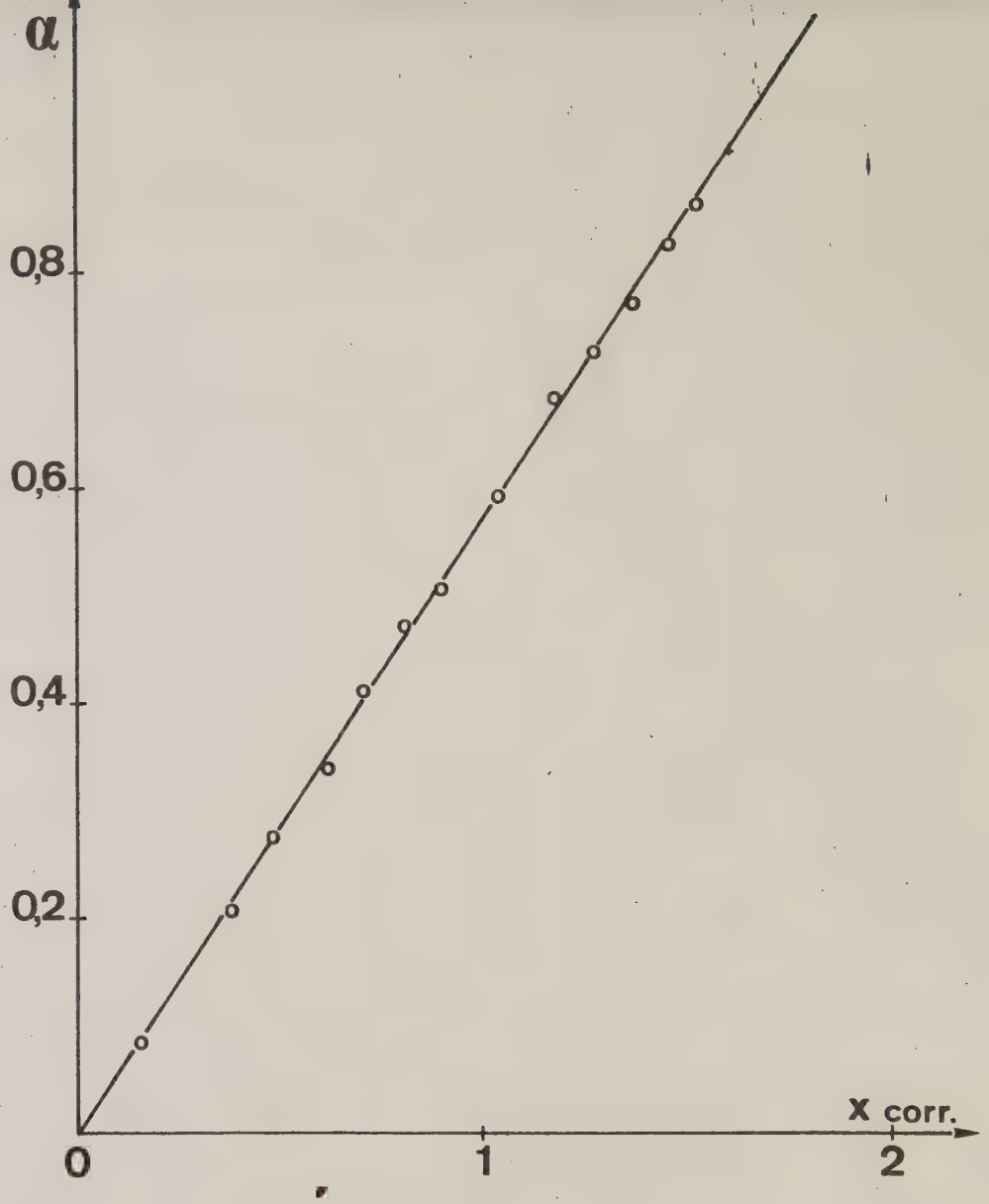


Figure 33 : Détermination de l'espèce polynucléaire formée à partir de CrI_2^-

L'application, à ce système, de la méthode de la surface potentiométrique nous paraissant manquer de sureté, nous avons cherché à déterminer par des mesures indépendantes les concentrations des différentes espèces présentes en solution.

- *la proportion de chrome non polymérisé* (sous forme $Cr(IDA)_2^-$ et $Cr(IDA)_2OH^{2-}$), soit 1-α, peut être déterminée par polarographie en tampon de pH 6,50 ; à ce pH, $Cr(IDA)_2OH^{2-}$ redonne totalement, par une réaction rapide, $Cr(IDA)_2^-$ qui seul est réductible ($E_{1/2}$ = -1,25V). Connaissant la constante de l'équilibre :

$$Cr(IDA)_2^- + OH^- \rightleftarrows Cr(IDA)_2OH^{2-} \qquad K = 6.10^4$$

, dans les mêmes conditions de force ionique et de température (μ = 1 M ; θ= 25°C), on calcule alors la proportion de chrome non polymérisé sous forme $Cr(IDA)_2OH^{2-}$, soit γ.

D'où :

$$[Cr(IDA)_2^-] = (1-\alpha)(1-\gamma)C$$

$$[Cr(IDA)_2OH^{2-}] = (1-\alpha)\gamma C$$

$$[\text{polymère}] = [Cr_m(IDA)_1(OH)_p] = \frac{\alpha C}{n}$$

- *la proportion y de ligand libéré* ($y = \frac{[HIDA^-]+[IDA^{2-}]}{C}$) a été obtenue en dosant le ligand libre à l'état de complexe de Cu^{++}, en tampon de pH 5. Connaissant la constante de l'équilibre

$$HIDA^- + OH^- \rightleftarrows IDA^{--} + H_2O \qquad K = 3,55.10^4$$

on peut ensuite calculer, pour toute valeur de x, la proportion de ligand sous forme IDA^{2-}, soit β. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau 9.

Le nombre d'ions OH^- combinés par atome de chrome est donné par :

$$x_{corr.} = x + \frac{[HIDA^-]}{C} - \frac{[Cr(IDA)_2OH^{2}]}{C} = x + y\beta - (1-\alpha)\gamma$$

La figure 33 montre qu'on obtient une droite en portant α en fonction de x_{corr}, ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'un composé polynucléaire unique $Cr_m(IDA)_1(OH)_p$, la pente de la

droite donne $\frac{m}{p} = \frac{1}{1,72}$; $\frac{p}{m}$ devant être égal à un nombre fractionnaire simple, on peut hésiter entre $\frac{5}{3}$ et $\frac{7}{4}$.

Le tableau 9 montre que $y = \alpha$; donc $m = 1$.

La cryoscopie dans l'eutectique glace-KNO_3 établit que l'abaissement ΔT en $x = 1,5$ est égal à environ 1,4 fois celui mesuré en $x = 0$. On a donc $\frac{N}{C} = \frac{N}{N_0} \neq 1,40$. Ces résultats s'interprètent au mieux en admettant $n = 3$ et $p = 5$, d'où la formule : $Cr_3(IDA)_3(OH)_5^{2-}$. L'incertitude des mesures expérimentales ne permet toutefois pas d'exclure formellement des formules telles que $Cr_4(IDA)_4(OH)_7^{3-}$ ($\frac{p}{n} = 1,75$, $\frac{N}{C} = 1,20$) et $Cr_2(IDA)_2(OH)_4^{2-}$ ($p/n = 2$; $N/C = 1,50$).

3.4.3. *Formation à partir de* $CrL_o(H_2O)_2^+$

L'évolution des solutions alcalinisées de $CrL_o(H_2O)_2^+$ s'accompagne de la précipitation d'un composé d'aspect noirâtre, très finement divisé. La courbe de titrage à l'équilibre (figure 34) a l'allure classique des courbes de précipitation. La précipitation est totale en $x = 1$.

Par analogie avec les complexes $(gl)_2Cr(OH)_2Cr(gl)_2$ et $(pic)_2Cr(OH)_2Cr(pic)_2$, eux aussi remarquablement insolubles, on est conduit à attribuer au précipité la structure $L_oCr(OH)_2CrL_o$. L'analyse quantitative est en accord avec cette formule. Bien qu'aucune détermination complète de structure n'ait été faite jusqu'à présent, il fait peu de doute que ces composés renferment le motif (et non pas le motif Cr-O-Cr, dont il ne peut être pourtant que difficilement distingué). Un argument peut être tiré de l'examen des spectres IR : celui de $[Cr(pic)_2OH]_2$ présente entre 950 et 1000 cm^{-1} une bande large et relativement intense que l'on ne retrouve pas dans le spectre du complexe monomère $Cr(pic)_3$; sa fréquence est trop élevée pour que l'on attribue à la liaison Cr-O-Cr ; elle peut donc être considérée comme caractéristique du motif $Cr(OH)_2Cr$. La même situation se présente avec les complexes $[Fe(pic)_2OH]_2$ et $Fe(pic)_3$[50]. Malheureusement cette observation ne peut être confirmée pour les couples $[Cr(gl)_2OH]_2/Cr(gl)_3$ et $[CrL_oOH]_2/K[Cr(L_o)_2]$ car les spectres de tous ces composés sont riches en bandes dans la région 900-1000 cm^{-1}.

x	pH	α	y	β	γ	$x_{corr.}$
0,0	4,90	0	0	0	0	0
0,053	5,90	0,06	0,06	0	0,01	0,112
0,106	6,585	0,13	0,13	0	0,015	0,235
0,160	6,98	0,21	0,20	0	0,020	0,345
0,213	7,24	0,28	0,28	0	0,025	0,475
0,266	7,56	0,34	0,35	0,02	0,030	0,585
0,320	7,75	0,40	0,39	0,04	0,035	0,670
0,373	7,92	0,45	0,45	0,05	0,045	0,780
0,426	8,02	0,51	0,53	0,06	0,050	0,900
0,533	8,34	0,60	0,61	0,12	0,090	1,040
0,640	8,57	0,67	0,69	0,20	0,120	1,150
0,746	8,74	0,73	0,75	0,25	0,160	1,263
0,852	8,87	0,79	0,79	0,31	0,205	1,350
0,965	9,02	0,83	0,83	0,40	0,255	1,422
1,065	9,09	0,85	0,88	0,45	0,280	1,503
1,170	9,27	0,89	0,91	0,57	0,380	1,518
1,280	9,34	0,92	0,93	0,60	0,420	1,616
1,385	9,54	0,95	0,95	0,72	0,540	1,628
1,492	9,67	0,98	0,99	0,80	0,630	1,680
1,600	9,83					

Tableau 9 : Condensation de $Cr(IDA)_2^-$ en milieu alcalin
$c = 3,74.10^{-2}M$; $\mu = 1M(KCl)$

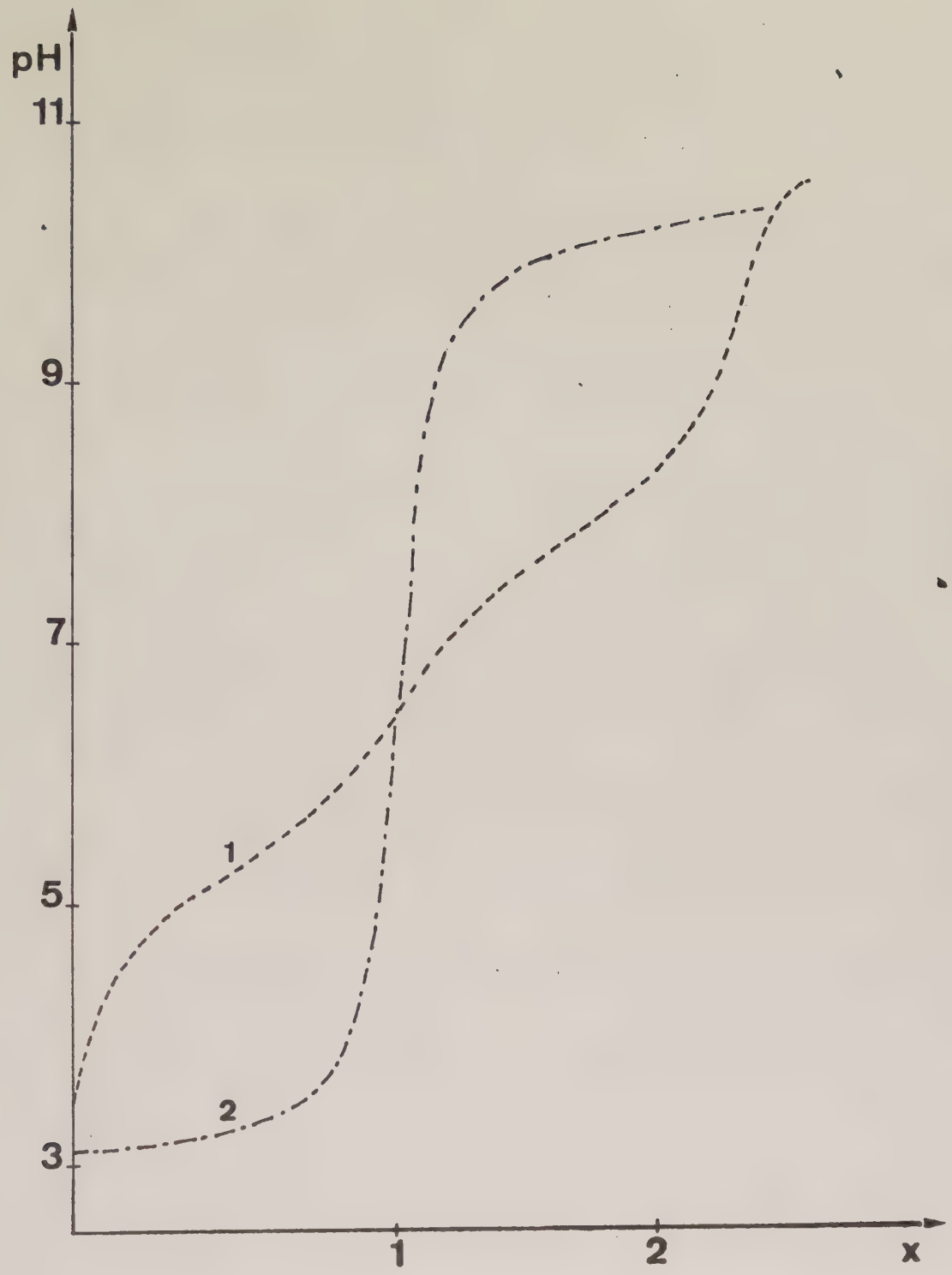


Figure 34 : Courbe de titrage "instantané" (1) et à l'équilibre (2) de $CrL_0(H_2O)_2^+$; c = 10^{-3}M

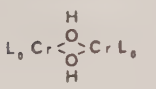
Le dimère $[CrL_oOH]_2$ est remarquablement insoluble ; il se dissout lentement dans les acides minéraux en redonnant le monomère $CrL_o(H_2O)_2^+$; l'acide picolinique le décompose également en formant le complexe mixte $Cr(L_o)(pic)$, que l'on a obtenu cristallisé.

Le comportement de $CrL_o(H_2O)_2^+$ sous l'action des bases est donc, dans une première partie, analogue à celui des complexes $Cr(NTA)(H_2O)_2$ (étudié par ailleurs au laboratoire[51]) et $Cr(ox)_2(H_2O)_2^-$. Dans les trois cas, les complexes monohydroxo évoluent en se dimérisant. $CrL_o(H_2O)_2^+$ se distingue tout au plus des deux autres par l'insolubilité du dimère.

Les trois systèmes se différencient par contre en milieu alcalin. Il apparaît en effet que le complexe dihydroxo $CrL_o(OH)_2^-$ est stable : on ne décèle aucune évolution. Au contraire, les dimères $[Cr(NTA)OH]_2^{2-}$ et $[Cr(ox)_2OH]_2^{4-}$ ne donnent pas les complexes dihydroxo par action d'un excès d'ions OH^- : il y a libération de ligand et dans le premier cas, on a pu mettre en évidence la formation d'un tétramère de formule $Cr_4(NTA)_2(OH)_8^{2-}$.

La stabilité du composé $CrL_o(OH)_2^-$ est une propriété remarquable du système Cr(III) - L_o^{2-}. La simplicité de comportement de ce système paraît résulter de la conjugaison de deux facteurs :

i) le caractère tétracoordinateur du ligand, laissant deux sites occupés par H_2O, situation favorable à la formation d'un dimère

 .

ii) la stabilité des liaisons formées entre L_o^{2-} et Cr(III).

3.5. CONCLUSION

L'étude des systèmes formés par Cr(III) avec les dérivés de l'acide aminodiacétique justifie la distinction, faite dans la présentation de ce chapitre, entre les ligands qui sont potentiellement tricoordinateurs $\mathcal{L}_{(3)}$ et ceux qui sont potentiellement tétracoordinateurs $\mathcal{L}_{(4)}$.

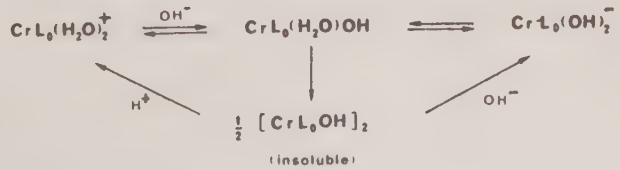
Tous forment, en milieu acide, des complexes 1/1 et 2/1 ; mais avec $\mathcal{L}_{(3)}$ les complexes 2/1 sont les plus stables, alors que l'ordre est inversé pour $\mathcal{L}_{(4)}$. Dans tous ces complexes Cr(III) a la coordinence 6, mais l'expérience suggère que la transformation :

$Cr(\mathcal{L}_{(4)})_2 \rightarrow Cr\,\mathcal{L}_{(4)}(H_2O)_2 + \mathcal{L}_{(4)}$ se fait avec l'assistance d'un groupe libre du ligand, ce qui implique une coordinence intermédiaire plus élevée (7 probablement) (voir 3.2.2.). Cette possibilité mérite d'être soulignée car les réactions de substitution des complexes de Cr(III) procèdent habituellement selon un mécanisme à dissociation prédominante (SN_1).

De tous les complexes 2/1 étudiés, seul $Cr(IDA)_2^-$ possède la structure *cis* ; pour tous les autres, l'interaction stérique des substituants empêche les deux atomes d'azote d'occuper des positions *cis*. Il semble bien, toutefois, qu'en l'absence d'effet stérique, l'isomère *cis* serait favorisé par rapport au *trans*. Les deux types de symétrie diffèrent profondément par les spectres (ce qui a permis de les identifier) et par la réactivité chimique.

L'isomère *cis* est beaucoup plus labile que le *trans*. En particulier, $Cr(IDA)_2^-$ réagit rapidement avec OH^- pour donner $Cr(IDA)_2OH^{2-}$. (La même réaction est présentée par $Cr(PDTA)^-$ qui, comme $Cr(IDA)_2^-$, renferme le chromophore *cis* CrN_2O_4).

Les composés hydroxylés, formés par ionisation des groupes aquo (complexes 1/1) ou par substitution partielle ou totale du ligand (complexes 2/1), évoluent en donnant des composés polymères. On attendait de leur comportement une simplification importante par rapport aux polycations de Cr(III), à condition toutefois que le ligand (dans les complexes 1/1) ne soit pas déplacé par OH^-. Seul H_2L_O satisfait à cette condition ; le comportement de $CrL_O(H_2O)_2^+$ est résumé par le schéma suivant :



NTA^{3-}, autre ligand tétracoordinateur, conduit également à un dimère : $(NTA)Cr(OH)_2Cr(NTA)^2$, mais, au-delà de pH 7, le ligand est partiellement déplacé par OH^- et la condensation augmente.

Les ligands tétracoordinateurs, qui laissent deux positions de coordination voisines occupées par des molécules d'eau, favorisent évidemment la formation de dimères $\mathcal{L}_{(4)}Cr(OH)_2Cr\,\mathcal{L}_{(4)}$. La stabilité du cycle tétragonal $Cr\overset{H}{\underset{H}{\overset{O}{\underset{O}{<>}}}}Cr$, dont on connaît de nombreux exemples $[L_OCr(OH)_2CrL_O$, $(NTA)Cr(OH)_2Cr(NTA)^{2-}$, $(gl)_2Cr(OH)Cr(gl)_2$, $(pic)_2Cr(OH)_2Cr(pic)_2$, $(NH_3)_4Cr(OH)_2Cr(NH_3)_4^{4+}$, $(en)_2Cr(OH)_2Cr(en)_2^{4+}$, $(ac)_4Cr(OH)_2Cr(ac)_4$, $(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4^{4+}]$ contraste avec l'instabilité du cycle $Cr\overset{O}{\underset{O}{<>}}C{=}O$ (les complexes carbonato de Cr(III) ne sont pas connus).

La complication reste grande dans le cas des ligands tricoordinateurs ; elle résulte en premier lieu de l'augmentation du nombre groupes aquo disponibles, qui accroît les possibilités de condensation, mais aussi de la tendance à former les complexes 2/1 (au-dessous de pH 5) et du déplacement du ligand par OH^- (au-dessus de pH 7).

Chapitre 4 .

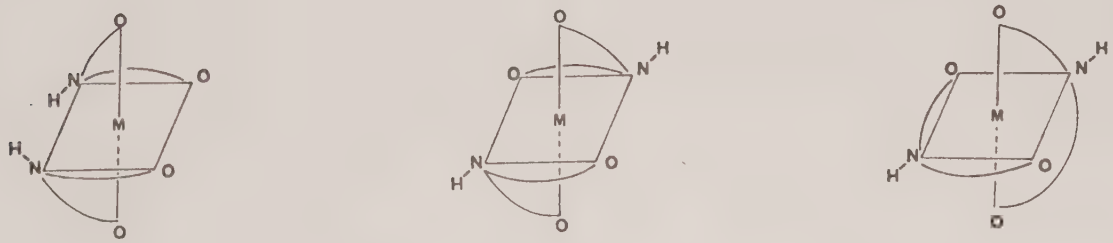
Etude physicochimique de l'isomérie géométrique des complexes $M(IDA)_2^-$.

(Ce chapitre a fait l'objet des publications suivantes :

- Spectres d'absorption de complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides (P. GOUZERH). C.R. Acad. Sc. Paris, 269, 1969, 269.
- Etude physicochimique de complexes d'acide aminodiacétique et d'ions métalliques trivalents (P. GOUZERH). J. Chim. Phys. 68, 1971, 758.

4.1. INTRODUCTION

L'acide aminodiacétique ($H_2IDA = H_2Z$) et ses dérivés N substitués forment avec de nombreux ions métalliques M^{n+} des complexes du type $MZ_2^{(4-n)-}$. Lorsque M possède la coordinence 6, ces complexes peuvent exister sous trois formes (figure 35).



a) cis fac. b) trans fac. c) trans mér.

Figure 35

La tension des cycles de chélation est beaucoup moins grande dans la configuration méridionale ; il en résulte que la forme (c) sera nettement défavorisée par rapport à la forme (b). L'étude par RMN a effectivement confirmé l'inexistence de la forme (c) pour les complexes *trans* $Co^{III}Z_2^{-}$[52], *trans* $Rh^{III}Z_2^{-}$[53] et *trans* $Ni^{II}Z_2^{--}$[54]. Il en va probablement de même pour tous les complexes *trans* $MZ_2^{(4-n)-}$. On se limitera donc à l'étude de l'isomérie (a), (b).

Il est remarquable que dans le cas de NiZ_2^{--}, où il n'y a aucune interaction entre les deux molécules de ligand, les proportions des deux isomères à l'équilibre : *cis* 80 % et *trans* 20 %, sont exactement celles que l'on détermine par un calcul statistique[54]. Les effets stériques, inexistants ou presque pour les complexes d'ions bivalents, sont plus importants avec les ions trivalents dont les rayons sont plus faibles. On a constaté que dans le cas des complexes de Co(III) et Rh(III), l'isomère *cis* est nettement moins abondant que l'isomère *trans* ; ce résultat doit être toutefois interprété avec prudence car l'isomère *trans* est beaucoup moins soluble que le *cis*.

Le complexe CrZ_2^{-} existe par contre exclusivement dans la forme *cis* : quel que soit le mode de préparation adopté (réaction directe entre Cr(III) et le ligand à l'ébullition, ou recours à la catalyse par Cr^{2+} qui permet d'opérer à température ordinaire) il ne se forme (en solution et à l'état solide) qu'un seul complexe que l'on a identifié à l'isomère *cis* (voir chapitre 3). La distribution, à l'équilibre, des isomères *cis* et *trans* ne peut donc pas s'expliquer par la seule répulsion des ligands dans la forme *cis*. L'exemple de Cr conduit à admettre l'intervention d'un autre facteur ; c'est dans le but de le préciser que nous avons entrepris d'étudier, par diverses méthodes physicochimiques (spectroscopie électronique et infrarouge, polarographie) les isomères *cis* et *trans* d'un certain nombre de complexes MZ_2^{-} (M = Co, Rh, Cr, Fe, Al). Dans le cas de Cr, où le complexe *trans* CrZ_2^{-} est inexistant, on a comparé les composés *cis* CrZ_2^{-} et *trans* $Cr(MIDA)_2^{-}$.

4.2. PREPARATION DES COMPLEXES

4.2.1. Complexes de Cr(III)

Leur préparation a été décrite au chapitre 3.

4.2.2. Complexes de Co(III)

Les composés *trans* et *cis* $K[CoZ_2]$ ont été préparés selon la méthode mise au point par TSUCHIDA et coll.[55] l'isomère *cis* est recristallisé par addition d'éthanol à la solution saturée du produit brut[52].

trans $K[CoZ_2].3\ H_2O$ calc. % : C : 23,15 ; N : 6,77 ; H : 3,85
tr. : C : 23,11 ; N : 6,93 ; H : 3,61 ;

cis $K[CoZ_2].2,5\ H_2O$ calc. % : C = 23,75 ; N = 6,93 ; H : 3,70
tr. : C : 23,69 ; N : 6,94 ; H : 3,38.

4.2.3. Complexes de Rh(III)

Le complexe *trans* $H[RhZ_2].2H_2O$ a été préparé par la méthode de SMITH et SAWYER[53]. Le sel de potassium est aisément obtenu à partir de l'acide par addition d'une quantité équivalente de KOH.

trans $H[RhZ_2].2\ H_2O$. calc. % C : 23,80 ; N : 6,95 ; H : 3,72 ;
tr. : C : 23,61 ; N : 7,00 ; H : 3,30.

trans $K[RhZ_2]$. calc. % C : 23,70 ; N : 6,92 ; H : 2,50 ;
tr. C : 23,53 ; N : 6,91 ; H : 3,08.

La préparation produit aussi l'isomère *cis*, mais en très faible proportion et il n'a pas été possible de l'obtenir pur.

4.2.4. Complexe de Fe(III)

$Fe(OH)_3$ fraîchement préparé est traité par la quantité stoechiométrique d'acide aminodiacétique partiellement neutralisé (0,5 mole KOH par mole de H_2Z). La suspension est portée à l'ébullition pendant trente minutes environ puis le mélange est filtré de manière à séparer $Fe(OH)_3$ n'ayant pas réagi. Le filtrat est fortement concentré, il laisse alors déposer des cristaux très bien formés, de couleur jaune-verdâtre.

Pour $K[FeZ_2]$ calc. % : C 26,80 ; N 7,85 ; H 2,80 ; Fe : 15,70
tr. : C 26,73 ; N 7,86 ; H 3,00 ; Fe 15,35

Le spectre électronique de $K[FeZ_2]$ est analogue à celui de $Na[Fe(EDTA)OH_2].2\ H_2O$[56] mais il diffère profondément de celui rapporté par YAMASAKI et ITO[57] pour un composé décrit comme étant $K[FeZ_2].3\ H_2O$. Le produit obtenu par ces auteurs était vraisemblablement très impur.

4.2.5. Complexe de Al

Ce complexe ne semble pas avoir été précédemment décrit ; nous l'avons obtenu d'une manière analogue au complexe $K[FeZ_2]$.

Pour $K[AlZ_2].H_2O$ calc. % : C 27,75 ; N 8,10 ; H 3,50 ; Al 7,80
tr. : C 27,70 ; N 8,37 ; H 3,69 ; Al 7,61.

4.3. SPECTRES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES *cis* ET *trans* MZ_2^-

Deux théories permettent d'interpréter les spectres électroniques des complexes des métaux de transition : la théorie du champ cristallin[58] et la théorie des orbitales moléculaires[59,60,61].

La théorie du champ cristallin fait intervenir, pour les complexes octaédriques du type MX_6 trois paramètres Dq_x, paramètre du champ des coordinats, et B et C paramètres de répulsion inter-électronique. Pour les complexes du type MX_5Y et MX_4Y_2 qui dérivent du composé apparenté MX_6 par une distorsion tétragonale, il faut introduire en plus des paramètres Dq_x, Dq_y, B et C les paramètres axiaux Dt et Ds. Dt peut être exprimée en fonction de Dq_x et Dq_y [62,63].

pour les molécules MX_5Y $Dt^* = -\frac{2}{7}(Dq_x - Dq_y)$

pour les molécules *trans* MX_4Y_2 $Dt^* = -\frac{4}{7}(Dq_x - Dq_y)$

(* la définition de Dt est celle de A.D. LIEHR et J.R. PERUMAREDDI ; elle diffère, en signe, de celle de BALLHAUSEN).

La théorie du champ cristallin, bien que parfois vivement critiquée depuis une dizaine d'années, a connu récemment un nouveau développement et un succès certain dans l'interprétation des spectres électroniques de complexes de Co(III)[62] et de Cr(III)[63,64].

La théorie des orbitales moléculaires qui tient compte de la structure des coordinats donne cependant une meilleure représentation des composés de coordination que le modèle du champ cristallin : chaque coordinat introduit par son interaction avec les orbites du métal trois paramètres e_σ, e_π et e_δ.

De toute façon la détermination univoque de tous les paramètres (ceux de la théorie du champ des coordinats - Dq_x, Dq_y, B, C, Dt et Ds - ou ceux introduits par la théorie des O.M) n'est possible que si toutes les composantes attendues du spectre électronique sont résolues, ce qui est rarement le cas, du moins en solution.

Il a cependant été montré[65] que l'attribution des spectres est facilitée lorsqu'il est tenu compte des relations entre le premier groupe de paramètres et le second.

Les complexes *cis* et *trans* MZ_2^- qui font l'objet de cette étude peuvent être analysés en première approximation comme des complexes octaédriques disubstitués $MX_4Y_2^-$ (ou X symbolise le groupe carboxylate - $C\overset{O}{\underset{O^-}{}}$ et Y la fonction amine secondaire H - N<).

Il est donc possible de leur appliquer les critères spectraux distinctifs établis par PERUMAREDDI et coll.[63] pour les complexes *cis* et *trans* MX_4Y_2 ; ces critères sont déduits de la théorie des champs tétragonaux qui s'applique aussi bien à l'isomère *cis* qu'à l'isomère *trans* quand on remarque que le premier peut être traité comme ML_5X (L désigne un coordinat tel que $Dq_L = 1/2(Dq_x + Dq_y)$). Dans la mesure du possible les paramètres du champ cristallin ont été évalués, l'intérêt se portant surtout sur le paramètre B dont les variations traduisent le mieux une modification de la nature de la liaison de coordination.

4.3.1. Spectres électroniques des complexes cis et trans CoZ_2^-

Ils ont déjà fait l'objet d'une interprétation partielle par COOKE[52].

La dégénérence des états singlets $^1T_{1g}$ et $^1T_{2g}$ d'un ion de configuration d^6 dans un champ octaédrique est partiellement levée quand la symétrie devient D_{4h} ou C_{4v}

$$\begin{cases} O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow C_{4v} \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_1 \\ {}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} + {}^1E_g{}^a \rightarrow {}^1A_2 + E^a \\ {}^1T_{2g} \rightarrow {}^1B_{2g} + {}^1E_g{}^b \rightarrow {}^1B_2 + {}^1E^b \end{cases}$$

La théorie des champs tétragonaux donne, pour les énergies des transitions permises, les valeurs suivantes (quand il n'est pas tenu compte de l'interaction de configuration entre les états $^1E^a$ et $^1E^b$).

Trans $CoX_4Y_2^-$

$$\Delta E({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}) = 10\ Dq_x - C$$

$$\Delta E({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a) \simeq 10\ Dq_x + \frac{35}{4}\ Dt - C = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y - C$$

$$\Delta E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}) = 10\ Dq_x + 4\ Ds + 5\ Dt + 16\ B - C$$

$$\Delta E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^b) = 10\ Dq_x - 2\ Ds + \frac{25}{4}\ Dt + 16\ B - C$$

Cis $CoX_4Y_2^-$

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y - C$$

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow {}^1E^a) \simeq 5\ Dq_x + 5\ Dq_y + \frac{35}{4}\ Dt - C = \frac{15}{2}\ Dq_x + \frac{5}{2}\ Dq_y - C$$

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow {}^1B_2) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y + 4\ Ds + 5\ Dt + 16\ B - C$$

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow {}^1E^b) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y - 2\ Ds + \frac{25}{4}\ Dt + 16\ B - C$$

Les caractéristiques spectrales des complexes *cis* et *trans* $K[CoZ_2]$ sont mentionnées dans la table 10. Seul le dédoublement de la bande $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ est observé.

Trans $K[Co(Z)_2]$			
λ(nm).....	620	495	365
ν(cm^{-1}).....	16 100	20 200	27 400
ε($mole^{-1}.l^{+1}.cm^{-1}$).	10	56	58
Attribution.....	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a$	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^b$
Cis $K[Co(Z)_2]$			
λ(nm).....	562	495	381
ν(cm^{-1}).....	17 800	20 200	26 200
ε($mole^{-1}.l^{+1}.cm^{-1}$).	147	32	130
Attribution.....	$^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$	$^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$, $^1A_1 \rightarrow {}^1E^b$

Tableau 10

La distinction entre les configurations *cis* et *trans* est immédiate : le dédoublement de la première bande permise est sensiblement deux fois plus important pour le composé *trans* (4100 cm^{-1}) que pour le composé *cis* (2400 cm^{-1}) ; d'autre part les bandes d'absorption du complexe *cis* sont nettement plus intenses que celles du complexe *trans*.

L'attribution proposée est conforme au signe de Dt : pour le composé *trans* $Dt = -\frac{4}{7}(Dq_x - Dq_y)$ est positif (car $Dq_x < Dq_y$) et pour le composé *cis* $Dt = \frac{2}{7}(Dq_x - Dq_y)$ est négatif.

D'autre part, dans la mesure où les paramètres Dq_x, Dq_y et C admettent des valeurs voisines dans les deux complexes, la théorie prévoit les deux relations suivantes :

$$E(^1A_1 \rightarrow {}^1E^a)_{cis} = 1/2\left[E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g})_{trans} + E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a)_{trans}\right].$$

$$E(^1A_1 \rightarrow {}^1A_2)_{cis} = E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a)_{trans}.$$

La première est approximativement vérifiée (17 800 cm^{-1} pour le 1er membre, 18 200 cm^{-1} pour le second) ; le deuxième l'est totalement.

Faute de connaître C, il n'est pas possible de déterminer Dq_x et Dq_y pour chacun des deux complexes. COOKE[52], partant de Dq_x = 2 200 cm^{-1} et C = 3 800 cm^{-1}, a calculé les valeurs suivantes de Dq_y : 2 000 cm^{-1} pour l'isomère *cis* et 2 600 cm^{-1} pour l'isomère *trans*. La faible valeur de Dq_y pour le complexe *cis* est tout de même très surprenante. ($Dq_{y\ cis} < Dq_{x\ cis}$). En fait il paraît plus réaliste dans le cas présent de calculer Dt à partir de la séparation des composantes $^1A_2$ et $^1E^a$ du niveau $^1T_1$[66].

Pour le complexe *trans*

$$Dt = \frac{4}{35}E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a) - E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}) = 468\ cm^{-1}$$

Pour le complexe *cis*

$$Dt = \frac{4}{35}E(^1A_1 \rightarrow {}^1E^a) - E^1(A_1 \rightarrow {}^1A_2) = -274\ cm^{-1}$$

Il semble vérifié que C varie peu d'un composé à l'autre[62]. En adoptant la valeur C = 3 800 cm^{-1} le calcul conduit à :

$Dq_x = 1\ 990\ cm^{-1}$ et $Dq_y = 2\ 800\ cm^{-1}$

pour le complexe *trans* et

$Dq_x = 1\ 900\ cm^{-1}$ et $Dq_y = 2\ 860\ cm^{-1}$

pour le complexe *cis*.

Les valeurs calculées pour Dq_y sont supérieures à la valeur attendue (environ 2 500 cm^{-1}) ; elles nous semblent constituer cependant un ensemble plus satisfaisant que celui proposé par COOKE[52].

Le paramètre Ds ne peut être déterminé car le dédoublement de la seconde bande n'est pas observé. Prendre Ds = Dt paraît toutefois être une bonne approximation. Dans l'hypothèse - la plus simple - où les deux composantes $^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ et $^1A_1 \rightarrow {}^1E^b$ de la seconde bande ont des intensités comparables le maximum observé satisfait à la relation

$$\Delta E = 10\ Dq_x + Ds + \frac{45}{8} Dt + 16\ B - C$$

pour le composé *trans* et

$$\Delta E = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y + Ds + \frac{45}{8} Dt + 16\ B - C$$

pour le composé *cis*. Ces relations permettent de calculer B :

$B = 490\ cm^{-1}$ pour le composé *cis*

$B = 505\ cm^{-1}$ pour le composé *trans*.

Il n'a pas été tenu compte, dans les calculs, de l'interaction de configuration entre les états $^1E^a$ et $^1E^b$, mais celle-ci est très faible.

4.3.2. *Spectres électroniques des complexes de Rh(III).*

Trans $H[RhZ_2]$

λ(nm).....	400	328	282
ν(cm^{-1}).....	25 000	30 500	35 500
ε($mole^{-1}l^{+1}.cm^{-1}$)..	28	128,5	104
Attribution.....	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g{}^a$	$^1A_{1g} \rightarrow ({}^1B_{2g}, {}^1E_g{}^b)$

Cis $H[RhZ_2]$ (d'après SMITH et SAWYER)[53]

λ(nm).....	362	295
ν(cm^{-1}).....	27 600	33 900
ε($mole^{-1}l^{+1}.cm^{-1}$)..	274	124
Attribution.....	$^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$	$^1A_1 \rightarrow ({}^1B_2, {}^1E^b)$

Tableau 11

Des calculs analogues aux précédents conduisent à

Dt = - 330 cm^{-1}, B = 350 cm^{-1} pour *cis* $H[RhZ_2]$

Dt = + 630 cm^{-1}, B = 375 cm^{-1} pour *trans* $H[RhZ_2]$

(L'énergie de la transition $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ a été évaluée à 30 500 cm^{-1} pour l'isomère *cis* ; d'autre part comme pour les complexes de Co(III) Ds est pris égal à Dt).

4.3.3. *Cis* $K[CrZ_2]$ *et trans* $K[Cr(MIDA)_2]$

Quand la symétrie est abaissée de O_h en D_{4h} les états quadruplets d'un ion d^3 deviennent :

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4B_{1g}$$
$$^4T_{2g} \rightarrow {}^4B_{2g} + {}^4E_g{}^a$$
$$^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g$$

Cis $K[CrZ_2]$		
λ(nm).....	522	391
$\nu(cm^{-1})$.....	19 200	25 600
$\varepsilon(mole^{-1}.l^{+1}.cm^{-1})$.....	76	78
Attribution.....	$^4B_1 \rightarrow (^4B_2, {}^4E_a)$	$^4B_1 \rightarrow (^4A_2, {}^4E^b)$
Trans K Cr(MIDA)$_2$		
λ(nm).....	495	*362*
$\nu(cm^{-1})$.....	20 200	*27600*
$\varepsilon(mole^{-1}.l^{+1}.cm^{-1})$.....	42	*29*
Attribution.....	$^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_{ag}$	$^4B_{1g} \rightarrow (^4A_{2g}, {}^4E_g{}^b)$

Tableau 12

Les énergies des transitions premières sont, en négligeant l'interaction de configuration entre les états $^4E^a$ et $^4E^b$:

Pour le complexe *trans* $CrX_4Y_2^-$:

$$\Delta E(^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}) = 10\ Dq_x$$

$$\Delta E(^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g{}^a) = 10\ Dq_x + \frac{35}{4} Dt = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y$$

$$\Delta E(^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}) = 10\ Dq_x + 4Ds + 5\ Dt + 12\ B$$

$$\Delta E(^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g{}^b) = 10\ Dq_x - 2\ Ds + \frac{25}{4} Dt + 12\ B$$

Pour le complexe *cis* $CrX_4Y_2^-$:

$$\Delta E(^4B_1 \rightarrow {}^4B_2) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y$$

$$\Delta E(^4B_1 \rightarrow {}^4E^a) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y + \frac{35}{4} Dt = \frac{15}{2} Dq_x + \frac{5}{2} Dq_y$$

$$\Delta E(^4B_1 \rightarrow {}^4A_2) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y + 4\ Ds + 5\ Dt + 12\ B$$

$$\Delta E(^1B_1 \rightarrow {}^4E^b) = 5\ Dq_x + 5\ Dq_y - 2\ Ds + \frac{25}{4} Dt + 12\ B$$

Les caractéristiques spectrales des complexes *cis* CrZ_2^- et *trans* $Cr(MIDA)_2^-$ sont reportées dans le tableau 12. Elles ont déjà été discutées (voir chapitre 3). Une interprétation plus complète est difficile car, d'une part les spectres des complexes *trans* CrZ_2^- et *cis* $Cr(MIDA)_2^-$ ne sont pas connus, et d'autre part les bandes observées pour les complexes *cis* CrZ^- et *trans* $Cr(MIDA)_2^-$ ne présentent pas le dédoublement attendu.

On peut estimer, à partir des spectres des complexes $Cr(CH_3CO_2)(H_2O)_5^{2+}$(67) et $Cr(NH_3)_6^{3+}$(34), que les valeurs de Dq_x ($x = CH_3CO_2$) et Dq_y ($y = HN<$) sont respectivement voisines de 1750 et 2200 cm^{-1}.

Les deux composantes de la transition $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ sont donc attendues vers 17 500 cm^{-1} ($^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$) et 22 000 cm^{-1} ($^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^a$) pour le composé *trans* $Cr(MIDA)_2^-$. Expérimentalement, on observe (tableau 12) un maximum à 20 200 cm^{-1} (en bon accord avec la valeur prévue) mais l'autre composante ne peut être discernée.

De même pour le composé *cis* $Cr(IDA)_2^-$, on attend deux composantes vers 20 000 et 18 600 cm^{-1}. En réalité on n'observe qu'une bande, d'allure symétrique, à 19 200 cm^{-1} ; le complexe sera donc traité, d'une façon approchée, comme un complexe cubique ; la valeur de B obtenue en négligeant toute interaction de configuration est :

$$B = (26\,500 - 19\,200)/12 = 535\ cm^{-1}$$

Par ailleurs, un calcul approché admettant

$$Ds = Dt = 300\ cm^{-1}$$

conduit pour $Cr(MIDA)_2^-$ à $B = 670\ cm^{-1}$. La différence entre les deux valeurs est très importante. Même en tenant compte de l'imperfection du traitement mathématique adopté les résultats obtenus suggèrent fortement que l'effet néphelauxétique est nettement plus faible dans

le complexe *trans* $CrX_4Y_2^-$ que dans l'isomère *cis* correspondant. La même différence, mais moins accusée a été observée pour les complexes de Co(III) et Rh(III).

A cet effet il faut signaler que de nombreux complexes du type $Cr(en)_2X_2$ ont été récemment étudiés[68,69]. Dans tous les cas le paramètre B est plus faible pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans* correspondant. Il est intéressant de noter que l'isomère *cis* est souvent beaucoup plus stable que l'isomère *trans*[70].

On peut donc suggérer que l'effet néphélauxétique est la cause de l'excès de stabilité du complexe *cis*. Cet effet peut être surpassé par la répulsion stérique des ligands (les complexes $Cr[RN(CH_2COO)_2]^-$ n'existent que sous la forme *trans*) mais dans le cas de l'acide aminodiacétique il peut expliquer l'absence de l'isomère *trans*.

4.4. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

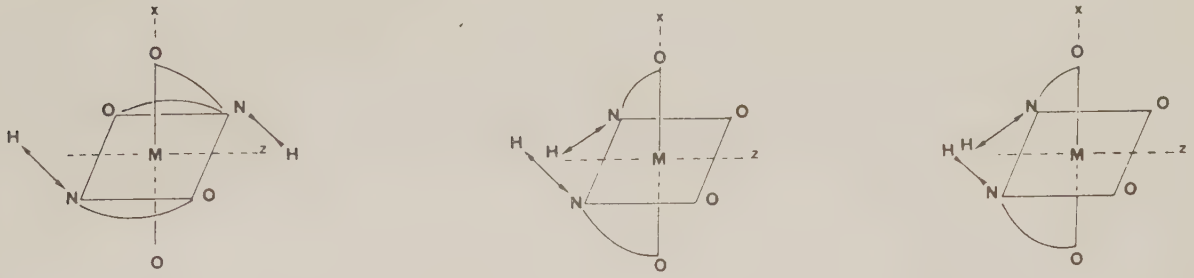
Cette étude avait un double but : établir (ou confirmer) la stéréochimie des complexes et préciser la nature des liaisons métal-ligand.

4.4.1. Stéréochimie des complexes

La stéréochimie des complexes d'acides aminés peut être établie par spectroscopie IR ; il a en effet été observé que dans le cas d'isomères géométriques le spectre IR du composé le moins symétrique est d'une façon générale le plus riche en bandes. Ainsi la distinction entre les complexes *cis* (1,2,3) $M(gl)_3$ et *trans* (1,2,6) $M(gl)_3$ [M = Co(III) ou Cr(III) ; gl^- = $H_2NCH_2COO^-$] a pu être faite d'après le nombre de vibrations N-H[25,71].

De même le nombre de vibrations N-H peut en principe servir à différencier les complexes *cis* et *trans* $[MZ_2]^-$. En se limitant à l'atome métallique central et aux atomes liés au métal - 2N et 4O -

l'isomère *cis* possède la symétrie C_{2v} et l'isomère *trans* la symétrie D_{4h}. Cette symétrie est abaissée quand il est tenu compte de l'ensemble de l'édifice et devient respectivement C_2 et C_{2h}. La théorie prévoit alors deux vibrations de valence N-H actives en IR, A et B, pour le composé *cis* et une seule, Bu, pour le composé *trans* (figure 36).



a) *trans* MZ_2^- b) *cis* MZ_2^-

Figure 36

L'examen des spectres IR des complexes $K[MZ_2]$ dans la région 3 000-3 400 cm^{-1} ne révèle qu'une seule vibration de valence N-H (tableau 13).

Composé	ν(N-H)	ν(C-H)cm^{-1}		
$K[AlZ_2]$	3 260	3 005	2 960	2 875
$K[FeZ_2]$	3 250	2 990	2 945	2 900
cis $K[CrZ_2]$	3 240	3 000	2 940	2 860
cis $K[CoZ_2]$	3 190	3 005	2 955	2 870
trans $K[CoZ_2]$	3 120	2 985	2 940	2 900
trans $K[RhZ_2]$	3 110	2 980	2 935	2 900

Tableau 13

Il apparaît toutefois que la bande de valence N-H est plus large dans les composés de structure *cis* que dans les composés *trans* ; le critère de largeur est cependant insuffisant pour permettre l'attribution dans les deux cas - Al et Fe - où la configuration du complexe n'a pas été déterminée par une autre méthode. Une information supplémentaire peut toutefois être tirée de l'intensité relative des bandes de vibration C-H et N-H : les spectres présentent trois bandes de vibrations de valence C-H, celle de plus basse fréquence étant beaucoup plus intense dans les composés *trans* que dans les composés *cis* (figure 37). Dans la mesure où ceci est vrai quel que soit M, il est possible d'attribuer aux composés $K[AlZ_2]$ et $K[FeZ_2]$ la structure *cis*.

4.4.2. Nature des liaisons métal-ligand

Parmi les méthodes expérimentales d'investigation de la nature de la liaison de coordination, la spectroscopie IR constitue l'une des plus prometteuses. Cependant l'étude des vibrations métal-ligand s'est heurtée à une double difficulté : technologique et d'interprétation ; sur ce dernier point la pratique de l'analyse en coordonnées normales n'a pas toujours constitué une solution définitive. En particulier, dans le domaine des complexes d'acides aminés il existe toujours une controverse au sujet de la position des vibrations M-N et M-O[74]. Ceci explique qu'une grande partie des informations sur la nature de la liaison chimique ait été obtenue indirectement, par l'analyse des vibrations intramoléculaires du ligand. Il a été notamment reconnu que l'étude des vibrations du groupe N-H et du groupe carboxylate permet de renseigner sur la nature de la liaison M-N[71] et sur celle de la liaison M-O[72]. GRIGORYEV et coll [73] ont étudié un certain nombre de complexes neutres de l'acide aminodiacétique. L'analyse est ici développée pour les complexes anioniques du type MZ_2^-.

a) Liaison M-N

La formation d'une liaison de coordination M-N s'accompagne d'une diminution de fréquence de la vibration N-H. L'atome d'azote devient en effet plus électronégatif : le caractère polaire de la liaison N-H augmente et ν(N-H) décroît. L'examen du tableau 13 montre que ν(N-H) décroît dans l'ordre :

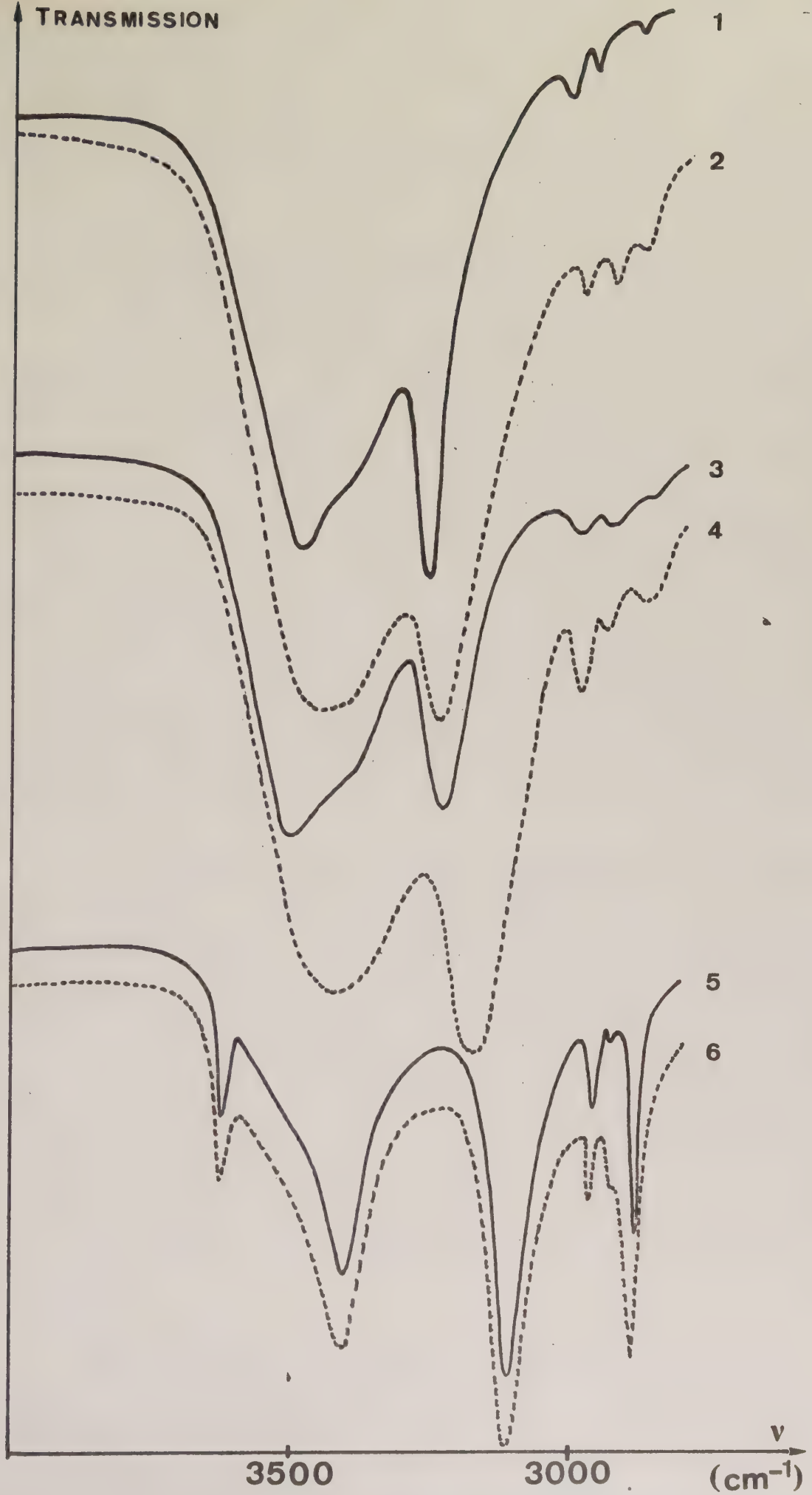


Figure 37 : Spectres IR de quelques composés K[M(IDA)$_2$] région 4000-2500 cm^{-1}

1 : K[Al(IDA)$_2$] ; 2 : K[Fe(IDA)$_2$] ; 3 : cis K[Cr(IDA)$_2$]

4 : cis K[Co(IDA)$_2$] ; 5 : trans K[Co(IDA)$_2$] ; 6 : trans K[Rh(IDA)$_2$]

Al > Fe > Cr > Co > Rh

Le caractère covalent de la liaison M-N augmente donc dans l'ordre

Al < Fe < Cr < Co < Rh,

ce qui est conforme au comportement chimique connu de ces métaux.

Il faut également noter que ν(N-H) décroît quand on passe du composé *cis* CoZ_2^- à l'isomère *trans* correspondant ; ce résultat est en apparence contradictoire avec l'étude des spectres d'absorption électronique qui suggère que les liaisons M-N sont plus fortes dans l'isomère *cis* que dans l'isomère *trans* ; on attendrait donc au contraire une augmentation de fréquence en passant de *cis* CoZ_2^- à *trans* CoZ_2^-. En fait la position de la bande de valence N-H dépend fortement des liaisons d'hydrogène susceptibles d'affecter le composé étudié ; or il est certain que celles-ci sont importantes pour l'isomère *trans*[52] : elles peuvent donc être responsables de la diminution de fréquence observée en passant de *cis* CoZ_2^- à *trans* CoZ_2^-. L'existence de ces liaisons hydrogène limite considérablement l'utilisation des vibrations de valence N-H pour l'étude des liaisons de coordination M-N.

Pour tourner cette difficulté GRIGORYEV[75] a proposé d'utiliser, de préférence aux vibrations de valence N-H (ou O-H), les vibrations de valence C-H qui, elles, ne sont généralement pas affectées par les liaisons hydrogène : il a effectivement constaté pour les aminodiacétates neutres de certains métaux (K, Ba, Sr, Ca, Mg, La, Sc, Y, Al) un accroissement de ν(C-H) lorsque le caractère covalent de la liaison M-N augmente. Toutefois pour les complexes que nous avons examiné ν(C-H) ne varie guère d'un composé à l'autre et il paraît difficile de tirer des conclusions des petites variations observées ; on peut toutefois signaler que $\nu_{as}(CH_2)$ est plus élevé dans l'isomère *cis* CoZ_2^- que dans l'isomère *trans*, résultat qui va cette fois dans le sens des conclusions de l'étude des spectres électroniques.

Les fréquences ν(C-N) sont également sensibles aux liaisons M-N : ν(C-N) diminue quand le caractère covalent de la liaison M-N augmente. Cette observation a été faite pour de nombreux complexes d'acide éthylènediaminetétraacétique[72] d'acide nitrilotriacétique[76,77] et d'acide aminodiacétique[73]. Il nous semble cependant que le cas des complexes d'acide aminodiacétique est plus com-

plexe. Les composés que nous avons étudiés présentent, dans la région 980-1 150 cm^{-1} deux bandes fortes et, dans certains cas, une troisième d'intensité plus faible (figure 38).

En accord avec les travaux antérieurs[72,73] on devrait attribuer la bande principale située vers 1 100 cm^{-1} à la vibration ν(C-N). Toutefois la position de cette bande ne s'accorde pas avec les prévisions : on attend en effet pour ν(C-N) : Al > Fe > Cr > Co > Rh. La complication résulte peut être du couplage important entre la vibration de déformation δ(N-H) et la vibration de la liaison C-N[78]. De fait par deutériation les bandes de cette région subissent des déplacements appréciables. L'étude des composés deutériés n'ayant pu jusqu'à présent être totalement faite il n'est pas possible de préciser l'attribution des bandes observées entre 980 et 1 150 cm^{-1}.

b) Liaison M-O

Le groupe carboxylate donne lieu dans la région 1 300-1 700 cm^{-1} à deux vibrations $\nu_{as}(COO)$ et $\nu_{s}(COO)$. La position de la première est aisément déterminée (tableau 14).

Composé	$\nu_{as}(COO)$ cm^{-1}
$K[AlZ_2]$	1 675
$K[FeZ_2]$	1 655
$K[CrZ_2]$	1 655
Cis $K[CoZ_2]$	1 655
Trans $K[CoZ_2]$	1 655
Trans $K[RhZ_2]$	1 650

Tableau 14

Elle indique que la liaison M-O possède un caractère covalent marqué[72]. On peut noter que la fréquence $\nu_{as}(COO)$ est sensiblement la même pour les complexes de Fe(III) Cr(III) Co(III) et Rh(III) mais qu'elle est nettement plus élevée pour le complexe d'Al. Les liaisons Al-O seraient donc particulièrement fortes : ce

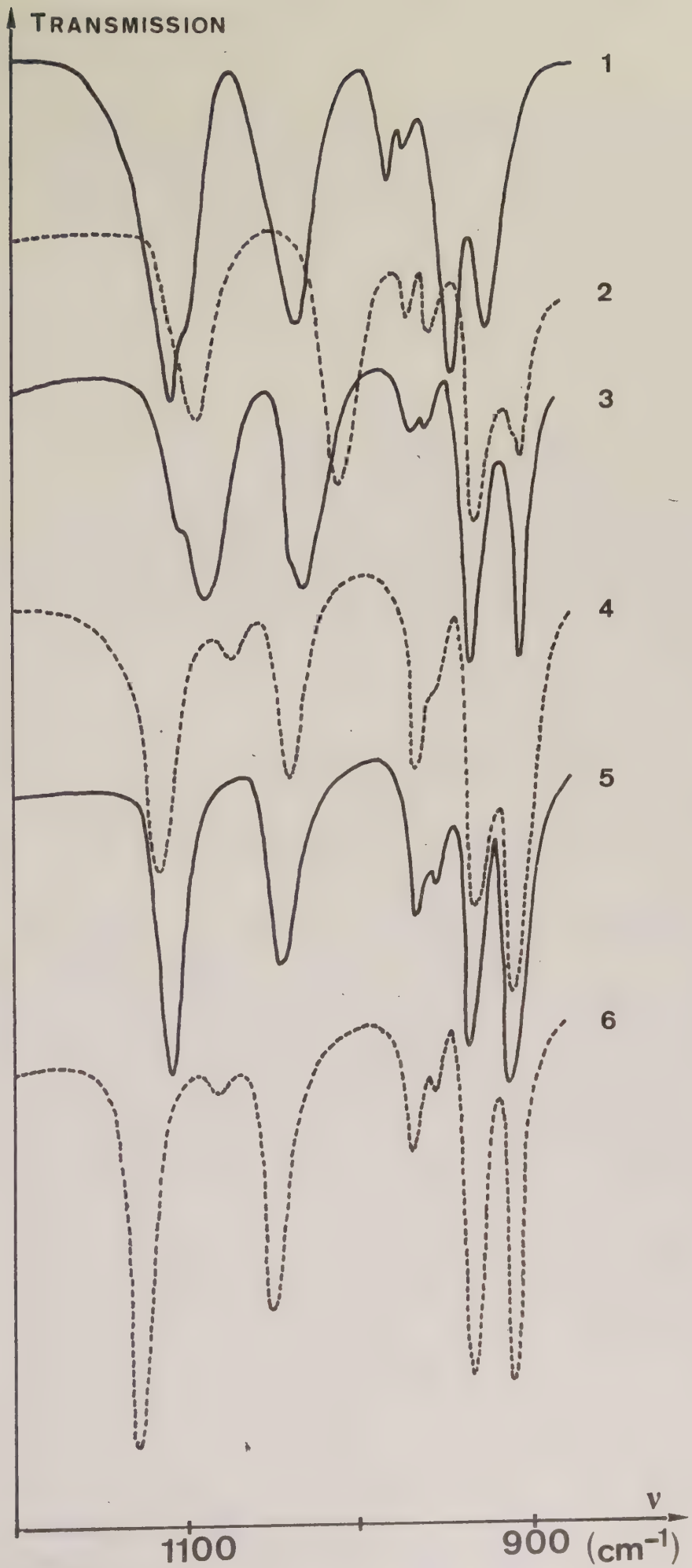


Figure 38 : Spectres IR de quelques composés K[M(IDA)$_2$] région 1200-900 cm^{-1}

1 : K[Al(IDA)$_2$] ; 2 : K[Fe(IDA)$_2$] ; 3 : cis K[Cr(IDA)$_2$]
4 : cis K[Co(IDA)$_2$] ; 5 : trans K[Co(IDA)$_2$] ; 6 : trans K[Rh(IDA)$_2$]

résultat n'est pas surprenant mais il faut signaler que SAWYER et McKINNIE avaient observé dans leur étude des complexes d'EDTA une fréquence $\nu_{as}(COO)$ anormalement basse (1 570 cm^{-1}) pour le complexe d'Al.

4.5. ETUDE POLAROGRAPHIQUE

La polarographie figure parmi les méthodes qui permettent de différencier les isomères géométriques d'un complexe[79], elle a donc été appliquée aux complexes étudiés ici.

4.5.1. Complexes de Cr(III)

4.5.1.1. Composés correspondant au chromophore cis CrN_2O_4. Conditions de réversibilité

En tampon acétate de pH 5,50, le polarogramme de *cis* CrZ_2^- se compose de deux vagues A et B, de hauteur 1 et $2e^-$ (figure 39). En l'absence d'ions NO_3^-, A est une vague de diffusion, mais sa hauteur croît par addition de NO_3^- (figure 40). Pareille observation a été faite pour de nombreux composés de Cr(III) (en particulier, les chélates formés par la glycine, l'alanine et l'EDTA[80]) ; on peut l'expliquer par la réduction catalytique de NO_3^-, probablement induite par une réaction avec le complexe de Cr(II) formé à l'électrode.

L'électrolyse à potentiel contrôlé au niveau du pallier de A (E = - 1,40 V) confirme qu'elle correspond, en l'absence d'ions NO_3^-, à la fixation de $1e^-$ par Cr. Le produit de la réduction est l'acétate chromeux, identifié par son spectre et son polarogramme. Dans ces conditions, la réduction est donc irréversible. On peut expliquer le fait que la forme de A soit néanmoins sensiblement celle d'une vague réversible, en admettant, comme l'a proposé TANAKA dans le cas - comparable - de $Cr(NH_3)_6^{3+}$[82], que la réaction électrochimique se décompose en un transfert électronique rapide :

$$CrZ_2^- + e^- \rightarrow CrZ_2^{2-} \quad ,$$

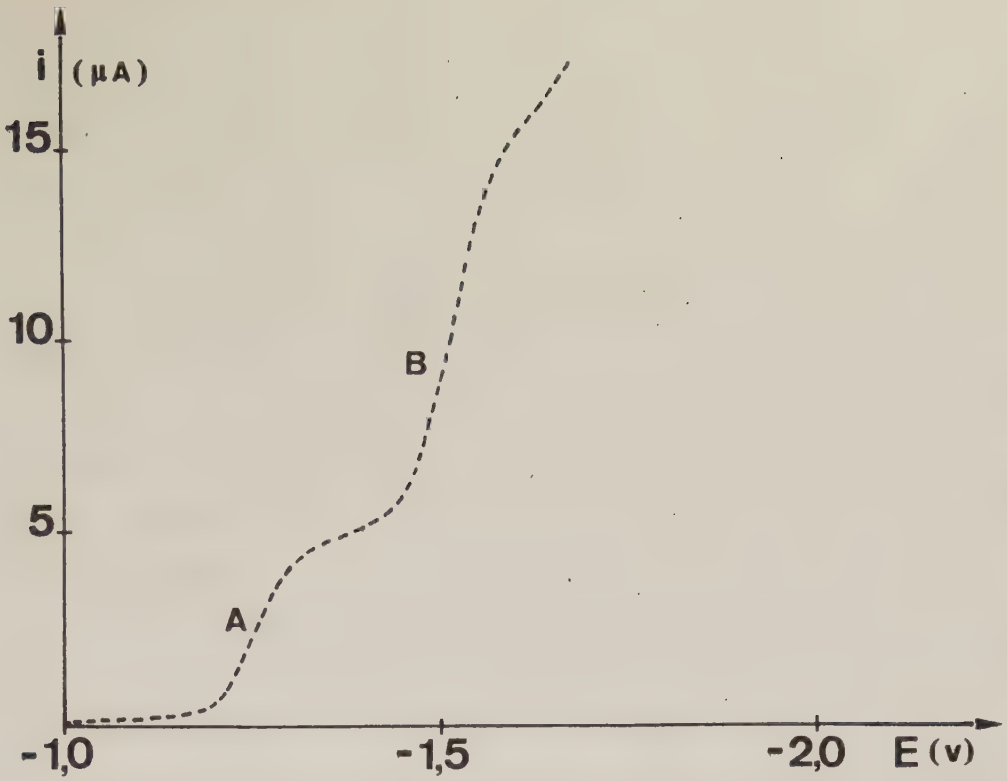


Figure 39 : Polarogramme de cis $Cr(IDA)_2^-$ en tampon acétate ; p_H = 5,50 ; c = 2.10^{-2}M

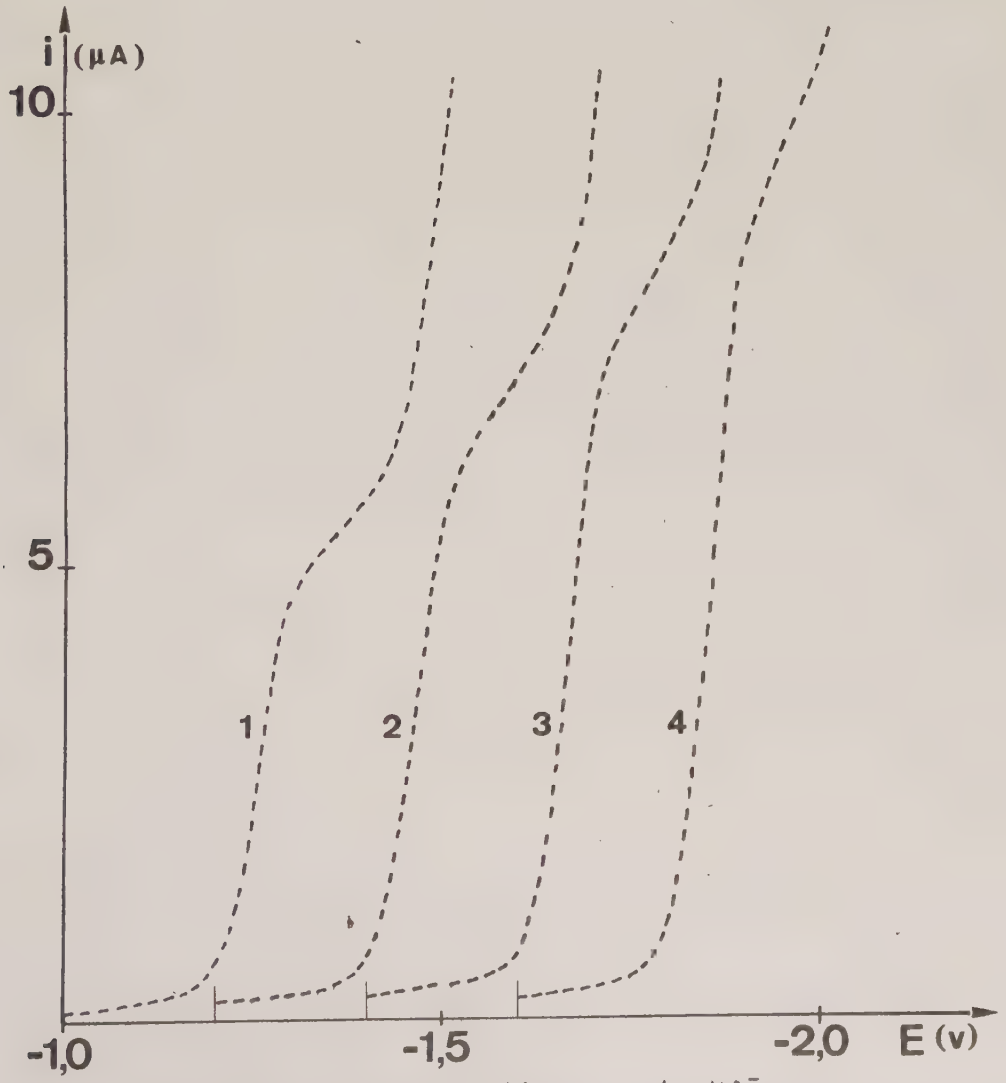


Figure 40 : Influence de NO_3^- sur la hauteur de la première vague de réduction de $Cr(IDA)_2^-$
p_H = 5,50 ; $[Cr(IDA)_2^-]$ = 2.10^{-2}M

: $[NO_3^-]$ = 0 ; 2 : $[NO_3^-]$ = 10^{-2}M ; 3 : $[NO_3^-]$ = 2.10^{-2}M ; 4 : $[NO_3^-]$ = 4.10^{-2}M

suivi d'une réaction chimique (étape irréversible)

$$2\ CrZ_2^{2-} + 4\ CH_3CO_2^- \rightarrow 4\ Z^{2-} + Cr_2(CH_3CO_2)_4$$

Il est, à cet égard, remarquable que la réduction des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides soit réversible dans les conditions où la forme oxydée et la forme réduite ont même composition. On savait que la réduction de $Cr(EDTA)H_2O^-$ [81] et de $Cr(CDTA)H_2O^-$ [83] était réversible. Nous avons constaté qu'il en va de même pour $Cr(PDTA)^-$ (figure 42). D'autre part, la réduction de CrZ_2^- devient réversible en présence d'un excès de ligand à pH suffisamment élevé (pH -> 7), conditions dans lesquelles CrZ_2^{2-} se forme en quantité appréciable. (Le critère de réversibilité admis est la coïncidence des $E_{1/2}$ des formes oxydée et réduite (figure 41)).

Ces résultats suggèrent que l'irréversibilité de la réduction des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides résulte principalement, quand elle se manifeste, d'une différence de composition chimique entre la forme réduite et la forme oxydée.

L'analogie suffisamment étroite des chélates considérés dans ce travail laisse espérer un parallélisme de leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques [84,85]. On attend que la réduction devienne plus difficile ($E_{1/2}$ plus négatif) lorsque l'énergie ν_I de la transition $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ augmente, car cet accroissement traduit une déstabilisation de l'orbitale redox (e_g). L'examen du tableau 15 et de la figure 43 indique cependant que $E_{1/2}$ (rév.) ne varie pas linéairement avec ν_I, le composé *cis* CrZ_2^- n'occupant pas dans la série, la place attendue.

Complexe	$E_{1/2}$(V)	ν_I(cm^{-1})
$Cr(CDTA)H_2O^-$	- 1,20	18 300
$Cr(EDTA)H_2O^-$	- 1,22	18 350
$Cr(PDTA)^-$	- 1,35	19 700
Cis $Cr(IDA)_2^-$	(- 1,38)	(19 200)

Tableau 15

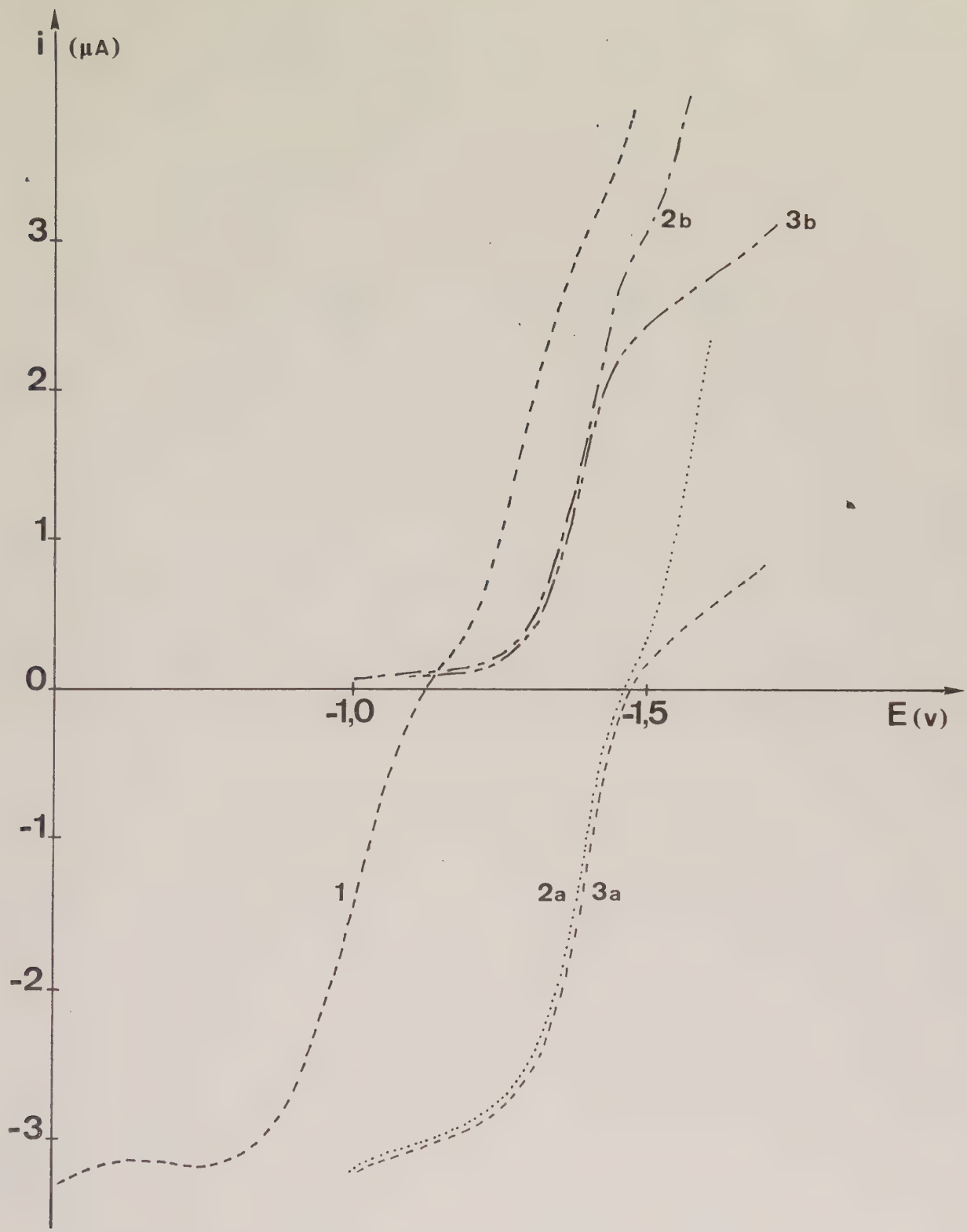


Figure 41 : Etude des conditions de réversibilité de la réduction électrochimique de CrZ_2^-

: tampon acétate 0,2M ; pH = 5,20 ; $[HIDA^-] = 2,5.10^{-2}M$; $[CrZ_2^-] = 5.10^{-4}M$; $[Cr^{2+}] = 5.10^{-4}M$

: tampon $HIDA^-/IDA^{2-}$; pH = 7,25 ; a) $Cr^{2+} = 10^{-3}M$; b) après oxydation

: tampon $HIDA^-/IDA^{2-}$; pH = 9,40 ; a) $Cr^{2+} = 10^{-3}M$; b) après oxydation

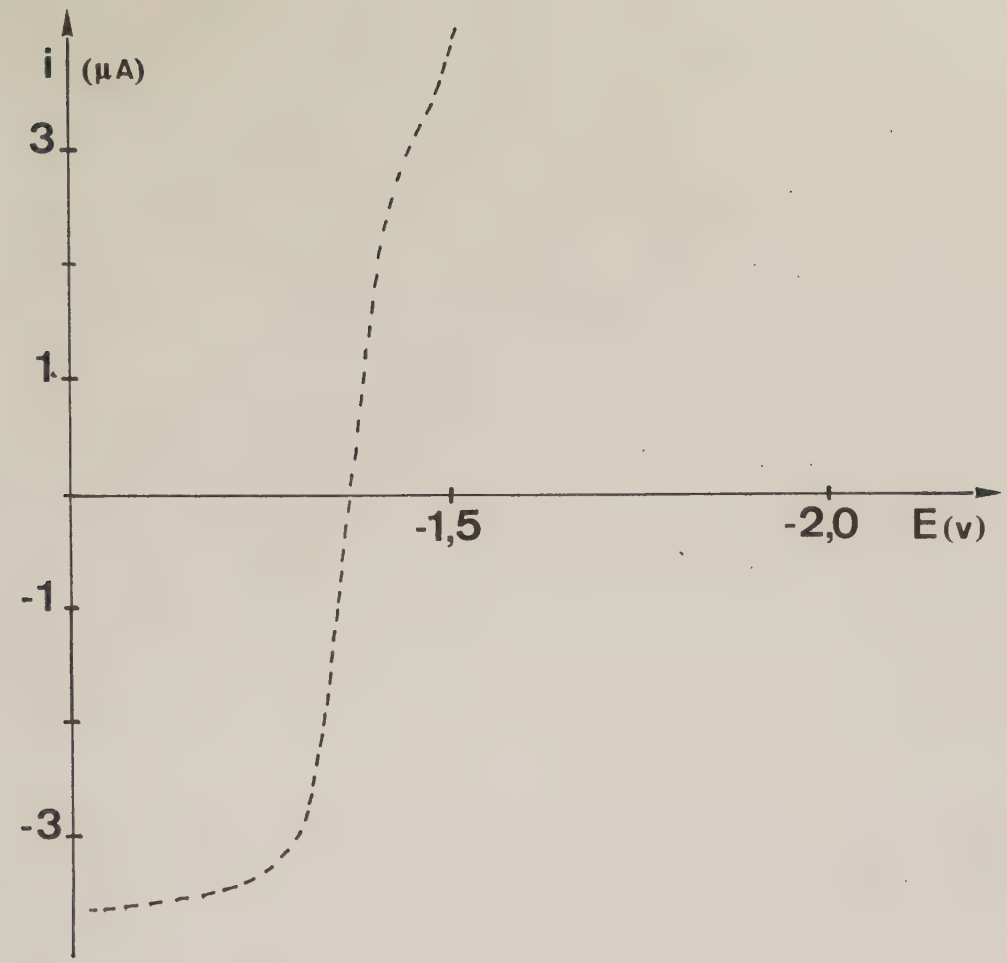


Figure 42 : Polarogramme d'un mélange $Cr(PDTA)^{2-}$ - $Cr(PDTA)^{-}$
tampon acétate ; pH = 5,20 ; $[Cr^{2+}] = [Cr^{3+}] = 10^{-3}M$; $[H_2(PDTA)^{2-}] = 10^{-2}M$

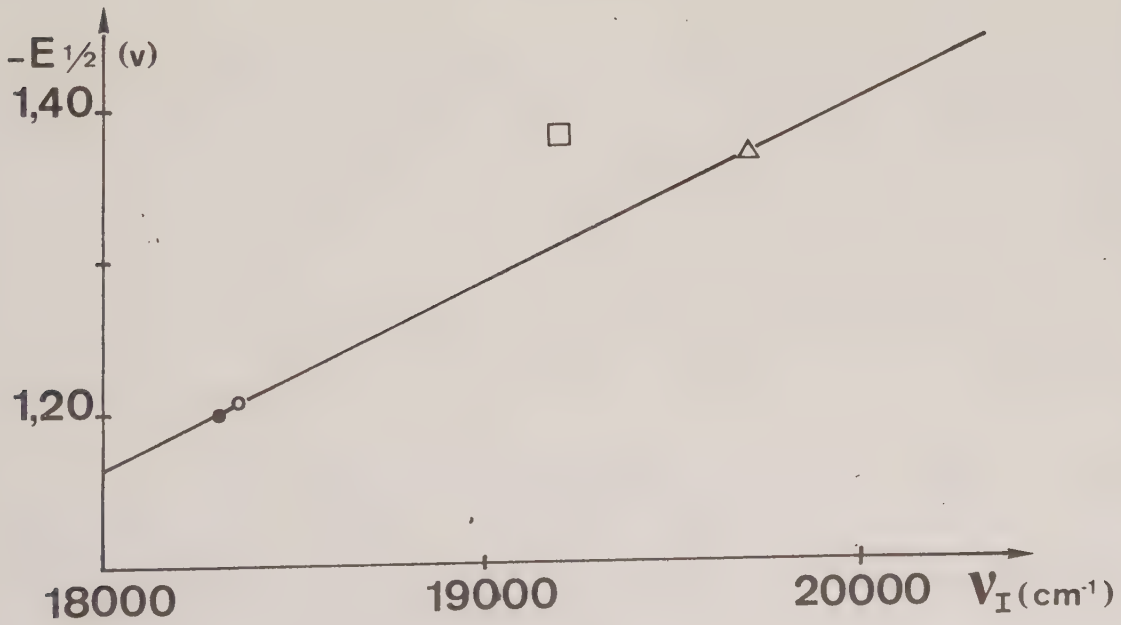


Figure 43 : $E_{1/2} = f(\nu_I)$

● $Cr(CDTA)H_2O^-$; o $Cr(EDTA)H_2O^-$

△ $Cr(PDTA)^-$; □ $Cr(IDA)_2^-$

4.5.1.2. Composés correspondant au chromophore *trans* CrN_2O_4

Le composé *trans* CrZ_2^- n'est pas connu mais nous avons examiné le comportement polarographique des complexes *trans* $Cr(RN(CH_2COO)_2)_2$ (R = CH_3, C_2H_5, nC_3H_7, $CH_2 = CHCH_2$, $^-OOCCH_2$, $HOCH_2CH_2$) : il diffère profondément de celui du composé *cis* CrZ_2^- .

A force ionique faible (0,1 M en acétate ou en phosphate) le polarogramme se compose d'une seule vague dont le $E_{1/2}$ est voisin de - 1,50 V E.C.S. : Cr(III) → Cr(0). En présence de cations monovalents ou bivalents en concentration suffisante (par exemple 1 M en Na^+ ou 0,5 M en Ca^{++}) cette vague se dédouble : il apparaît une première vague plus positive ($E_{1/2}$ = - 1,20 v correspondant à la réduction de Cr(III) en Cr(II), la seconde Cr(II) → Cr(0) demeurant vers - 1,50 v (figure 44) ; toutes deux sont irréversibles.

Ces observations sont à rapprocher de celles de TANAKA et coll.[86] sur l'influence du cation sur le comportement polarographique des chromioxalates : elles peuvent s'expliquer par une modification de la couche double et la formation de paires d'ions.

4.5.2. Complexes de Co(III) et Rh(III)

En tampon acétate les complexes *cis* et *trans* CoZ_2^- présentent deux vagues de réduction, l'une légèrement positive Co(III) → Co(II), l'autre très négative Co(II) → Co(0). La première est un peu plus positive pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans* (tableau 16). Il faut toutefois remarquer que la vague de réduction de *cis* CoZ_2^- est affectée par un maximum qui ne disparaît pas totalement après addition de substance tensio-active, ce qui rend peu précise l'évaluation de $E_{1/2}$.

Le comportement polarographique des complexes de Rh(III) est moins bien connu. En milieu acide (pH < 6) le composé *trans* RhZ_2^- n'est pas réductible ; la décharge de H^+ est considérablement avancée. A partir de pH 6,0 on observe une vague : à pH 6,50 le $E_{1/2}$ est voisin de - 1,30 v ; la nature de cette vague n'est pas complètement établie : sa hauteur est approximativement proportionnelle à la concentration du complexe mais elle dépend aussi de la concentration du tampon ; de même elle décroît légèrement lorsque

lorsque le pH augmente. Une électrolyse à potentiel contrôlé au palier de cette vague provoque un important dégagement d'hydrogène ; la solution brunit et plusieurs heures après la fin de l'électrolyse laisse déposer une quantité importante de Rh métal.

Le composé *cis* RhZ_2^- n'a pas été obtenu à l'état pur au cours de ce travail ; il a cependant été mis en évidence par spectroscopie ; il apparaît plus facilement réductible que l'isomère *trans* (tableau 16 , figure 45).

Composé	$E_{1/2}$ V	
cis CoZ_2^-	+ 0,15 - 1,30	acétate pH 5,0
trans CoZ_2^-	+ 0,04 - 1,30	acétate pH 5,0
cis RhZ_2^-	- 0,95	phosphate pH 6,5
trans RhZ_2^-	- 1,27	phosphate pH 6,5

Tableau 16

Ainsi dans tous les cas l'isomère *cis* est plus facilement réductible que le complexe *trans* ($E_{1/2}$ moins négatif). Cette différence de comportement peut résulter de l'asymétrie du champ des coordinats, plus grande dans l'isomère *cis* que dans l'isomère *trans*[84].

4.6. CONCLUSION

Des nombreuses méthodes physicochimiques qui permettent de différencier les isomères géométriques d'un complexe, trois ont été utilisées : spectroscopie électronique, infrarouge et polarographie. Il apparaît que la première constitue l'approche la plus sûre, au moins pour les complexes de configuration d^3 et d^6.

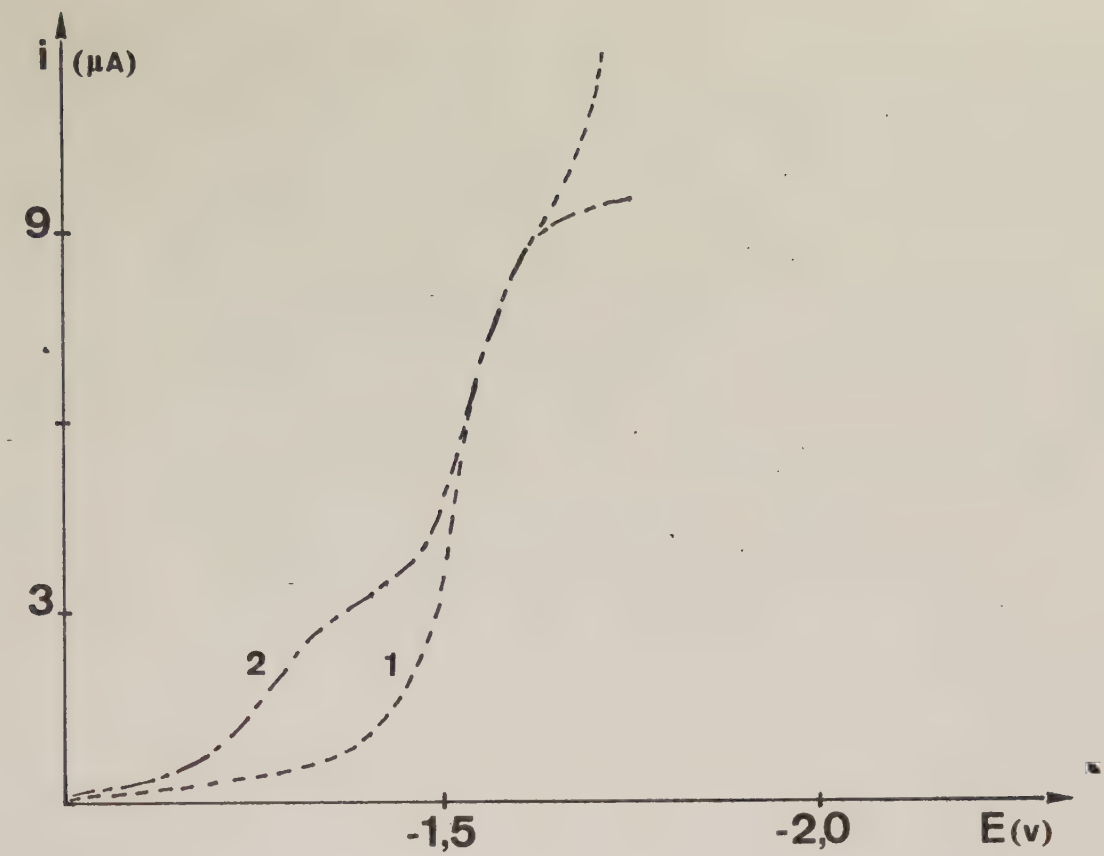


Figure 44 : Polarogramme de $K[Cr(MIDA)_2]$; c = 10^{-3}M
1 : tampon acétate ; pH = 5,50 ; 2 : $CaCl_2$ 0,5 M

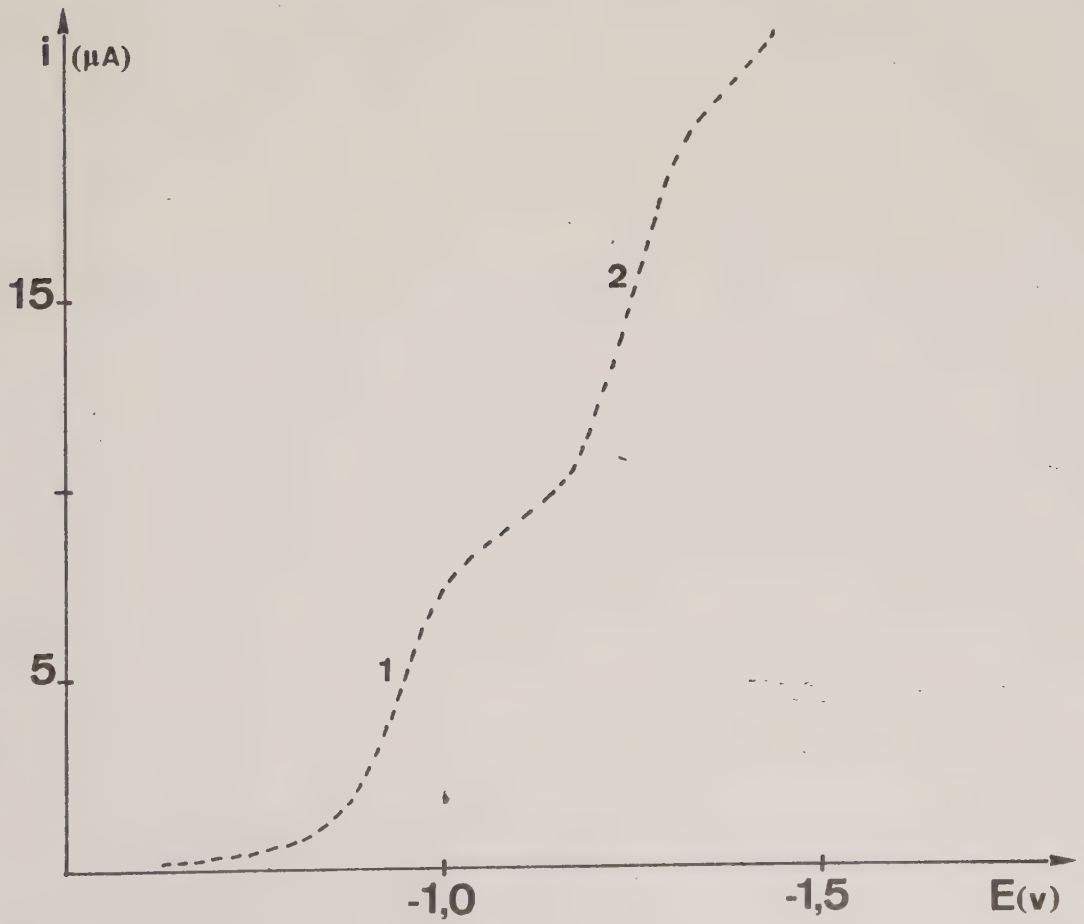


Figure 45 : Polarogramme d'un mélange de cis et de trans $Rh(IDA)_2^-$
tampon phosphate ; pH = 6,50
1 : cis $Rh(IDA)_2^-$; 2 : trans $Rh(IDA)_2^-$

Si l'identification du type de symétrie est relativement aisée, les conclusions sur la nature des liaisons de coordination doivent être par contre considérées avec prudence car les effets discutés sont le plus souvent très faibles. Il semble cependant (surtout dans le cas de Cr) que les liaisons M-N (qui assurent une grande part de la stabilité des complexes) sont plus fortes dans l'isomère *cis* que dans l'isomère *trans* ; ceci revient à dire que la liaison M-N est plus stable lorsqu'elle est en position *trans* d'une liaison M-O, que lorsqu'elle est opposée à une liaison M-N. Un tel effet directionnel est fréquent dans la chimie de Rh(III) ; on l'a aussi mis en évidence dans les complexes de Co(III)[87] ; mais il est plus inattendu dans le cas de Cr(III).

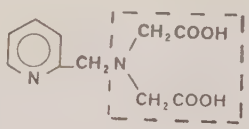
Chapitre 5 .

Action de Cr^{2+} sur les acides picolylaminodiacétiques .

5.1. INTRODUCTION

PARIS et coll. ont montré que l'action de Cr(II) sur l'acide picolinique donnait une solution remarquablement stable envers l'oxygène de l'air, ce qu'on peut attribuer à une stabilisation de cet état de valence grâce à la chélation[89,90].

Il nous a paru intéressant d'étudier le même phénomène en choisissant comme ligand l'acide 2-picolylaminodiacétique (H_2L_o) où le groupement encadré,



bien connu pour ses propriétés complexantes, ne peut qu'apporter une cause supplémentaire de stabilité.

En outre, nous nous proposions de rechercher si l'oxydation du complexe ainsi obtenu $Cr^{II}L_o$ par l'oxygène (en admettant qu'elle soit possible) conduit à $Cr^{III}L_o^+$ ou $L_oCr(OH)_2CrL_o$. Il est en effet connu que dans certaines de ses réactions avec les complexes métalliques (notamment ceux de Cr(II), Co(II) et Fe(II)) l'oxygène conduit non seulement à une oxydation mais aussi à une dimérisation du complexe. Ainsi l'oxydation de Cr^{2+} en milieu $HClO_4$ donne $(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4^{4+}$ par l'intermédiaire d'un peroxyde binucléaire.

Il est vite apparu que H_2L_o est en fait réduit par Cr^{2+} et il s'avèrait intéressant d'étudier en détail le comportement de Cr^{2+} vis à vis des trois acides picolylaminodiacétiques. Nous exposerons dans ce chapitre les résultats relatifs à H_2L_o et $(H_3L_p)Cl$.(L'étude préliminaire de H_2L_m semble indiquer qu'il se comporte de manière analogue).

5.2. ETUDE DU SYSTEME Cr(II)-H_2L_o

5.2.1. Observations préliminaires

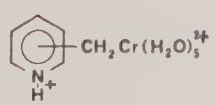
L'addition de Cr^{2+} à un excès de H_2L_o conduit à une solution rouge-violacé, dont le spectre se distingue avant tout de celui de $Cr^{III}L_o^+$ par la présence d'une bande intense à 325 nm.

La vitesse de la réaction entre Cr^{2+} et H_2L_o est fonction du pH et du rapport $r = [H_2L_o]/[Cr^{2+}]$; au départ, on l'a suivie par spectrophotométrie à 325 nm, longueur d'onde où les réactifs n'absorbent pas : à 50 ml d'une solution désaérée 2.10^{-3}M en H_2L_o ajouter 0,1 ml de solution chromeuse ; le mélange est introduit en atmosphère d'argon dans une cellule de trajet optique l = 5 mm, qui est aussitôt soigneusement bouchée. On mesure, en fonction du temps, l'accroissement de l'absorption à 325 nm. Les résultats se présentent schématiquement de la façon suivante :

- en milieu H_2SO_4 1N ou 0,1 N, la réaction n'a pas lieu.

- à un pH de l'ordre de 3 (imposé par la nature des réactifs) la vitesse de réaction, aisément mesurable, augmente avec r : si r = 5, l'absorption limite est atteinte en 60 mm environ ; pour r = 10 ce délai est réduit à 15 mn.

- en milieu tamponné (pH 2,30 : tampon sulfate ; pH 3,0 : phosphate ; pH 4,0 : formiate ; pH 5,0 : acétate) la réaction est rapide si l'excès de ligand est suffisant ($r \geqslant 5$). Mais, d'une part, le tampon intervient dans la réaction (ceci est particulièrement net en milieu phosphate) ; d'autre part, à pH > 3, le produit de la réaction réagit lentement avec le tampon et (ou) le ligand en excès, entraînant une diminution de l'absorption à 325 nm.

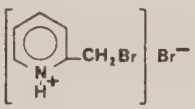
La caractéristique essentielle du produit de réaction est bien la présence d'une bande d'absorption intense dans le proche U.V., qui rappelle inévitablement celle des composés organochromiques du type  préparés par JOHNSON et coll. par réduction des (bromométhyl)pyridines par Cr^{2+}[91]. C'est donc dans cette direction que nous avons orienté notre étude ; de fait, le composé O_I = a été facilement identifié parmi les produits de réduction de H_2L_o par Cr^{2+} et séparé par un échange sur résine cationique. Notre étude a d'autre part établi la formation concurremment à O_I d'un second com-

posé (O_{II}) absorbant lui aussi dans la région 300-350 nm, et obtenu de préférence en milieu moins acide.

On commencera par exposer les propriétés de O_I dont la connaissance est nécessaire pour discuter l'action de Cr(II) sur H_2L_o.

5.2.2. Etude de O_I

5.2.2.1. Préparation par la méthode JOHNSON et coll.[91]

a) Préparation de 

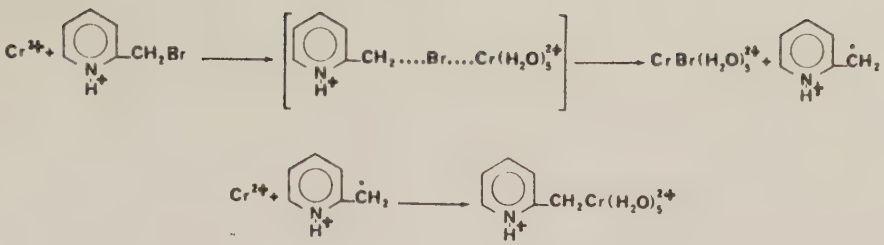
Une solution de 20 g de 2-(hydroxyméthyl)pyridine dans 180 ml de HBr à 48 % est chauffée à reflux pendant 4 heures, puis concentrée sous vide jusqu'à obtention d'une pâte épaisse. Le produit brut est dissous dans C_2H_5OH : reprécipiter par addition d'éther ; filtrer et laver à l'éther.

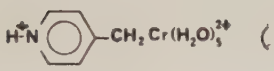
b) Préparation de O_I

On dissout 0,5 g de $(HNC_5H_4CH_2Br)Br$ dans 20 ml d'eau, désaére la solution par barbotage d'argon et y introduit 20 ml de solution de Cr(II) : la réaction est instantanée, la solution virant au brun rouge. Un contrôle polarographique montre la disparition totale de la vague de réduction de la 2-(bromométhyl)pyridine ($E_{1/2}$ = - 0,15 V dans H_2SO_4 N) au profit d'une nouvelle vague de réduction (vers - 0,45 V) dont la hauteur tend à diminuer assez rapidement.

Après oxydation de l'excès de Cr^{2+} par barbotage d'oxygène, la solution est passée sur résine Dowex 50WX8 (50-100 mesh, forme H^+) : un anneau rouge se forme au sommet de la colonne. Par lavage à l'eau on recueille une première fraction verte (λ_{max} = 420 nm, 585 nm) constituée probablement de $CrSO_4^+$. $HClO_4$ M déplace une seconde fraction verte que le polarogramme permet d'identifier à $CrBr(H_2O)_5^{2+}$ (vague de réduction à - 0,35 V) ; $HClO_4$ 2M élue ensuite successivement $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (fraction violette) et O_I (fraction rouge-orangé).

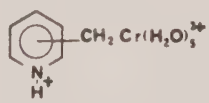
La formation de $CrBr(H_2O)_5^{2+}$, que n'ont pas reconnu JOHNSON et coll., implique un mécanisme de réduction par sphère interne :



Remarque : les préparations des composés et  (P_I) sont en tout point analogues aux précédentes.

5.2.2.2. *Relations de O_I avec d'autres dérivés organochromiques*

Le premier dérivé organochromique stable obtenu à partir de Cr(II) a été reconnu et isolé par ANET et LEBLANC[93] dans la réduction du chlorure de benzyle par $Cr(ClO_4)_2$. De nombreux autres, de stabilité variable, ont été identifiés depuis, notamment par JOHNSON et coll.[91,94], KOCHI et coll.[95 à 97], TAUBE et coll.[98], ZEISS et coll.[99,100]. Les principaux de ces composés sont rassemblés dans le tableau 17. Contrairement à une opinion ancienne[101], une faible stabilité n'est pas inhérente à la liaison M-C, quoique cette liaison soit fréquemment labile[102].

Les dérivés pyridiniques du type  se distinguent par les quatre points suivants : stabilité thermique plus grande, stabilité envers l'oxygène, comportement électrochimique, mécanisme de leur hydrolyse en milieu acide.

Nous exposerons les principales propriétés de O_I en commençant par le spectre et le polarogramme qui permettent de l'identifier. (Le spectre de O_I a été reporté par JOHNSON et coll.[91] mais n'avait pas encore été discuté ; quant à son comportement électrochimique, on ne paraît pas s'y être intéressé jusqu'ici). Nous envisagerons ensuite les réactions présentées par O_I en solution, et notamment son comportement acidobasique.

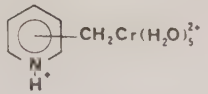
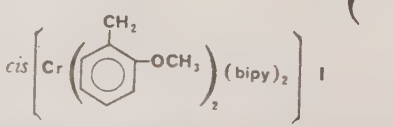
Composé	Mode d'obtention	Référence
	réduction des (bromométhyl)pyridines par Cr^{2+}	(91)
$Cr(CH_2X)(H_2O)_5^{2+}$ X = Cl, Br, I	réduction des mono et dihalogénométhanes par Cr^{2+}	(94)
$Cr(CHX_2)(H_2O)_5^{2+}$ X = Cl, Br, I		
$R\,Cr(en)_2^{2+}$ R = n.propyl, i.propyl, n.butyl, i.butyl, t.butyl, cyclobutyl	réduction des halogénures correspondants par $Cr^{II}(en)_2^{2+}$ en milieu eau/D.M.F.	(95,96)
$CH_3Cr(H_2O)_5^{2+}$	réduction du peroxyde de t. butyle par Cr^{2+}	(97,98,103)
$RR'C(OH)Cr(H_2O)_5^{2+}$ R=R'=H ; R=H ; R'=CH_3 ; R=H ; R'=C_2H_5 ; R=R'=CH_3	$Cr^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Cr^{3+}+OH+H_2O$ $RR'CHOH + OH \rightarrow RR'\dot{C}OH + H_2O$ $RR'\dot{C}OH + Cr^{2+} \rightarrow RR'C(OH)Cr(H_2O)_5^{2+}$	(98)
$\begin{matrix}C_2H_5O\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(H)Cr(H_2O)_5^{2+}$		
$R_nCrCl_{3-n}.x$ T.H.F. n = 1,2 ou 3 ; R = benzyl, phényl, méthyl	$n\,RMgX + CrCl_3.3$ T.H.F $\xrightarrow[\text{T.H.F.}]{}$ $R_nCrCl_{3-n}.x$ T.H.F. + n MgXCl.y T.H.F.	(99)
		(100)

Tableau 17

(Structure et mode de préparation de quelques composés organochromiques)

5.2.2.3. *Spectres de O_I et de composés apparentés*

Le spectre de O_I en fait un authentique complexe de Cr(III). Il peut être divisé en trois régions (figure 46).

a) Partie visible

Elle comprend une bande peu intense (ε = 75) à 540 nm, que l'on attribue à la transition $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ - ou plus exactement $^4A_2 \rightarrow (^4B_2 + {}^4E)$ - . A de rares exceptions près où elle est masquée par des bandes de transfert de charge, cette bande est observée pour tous les composés de Cr(III) (voir en particulier les complexes d'aminopolyacides étudiés au chapitre 3). Il est intéressant de noter qu'elle est située à 525 nm dans le cas de $Cr(CN)(H_2O)_5^{2+}$. L'analogie entre O_I et $Cr(CN)(H_2O)_5^{2+}$ renforce la conclusion sur le caractère trivalent du chrome dans O_I.

Le tableau 18 donne l'énergie de la transition $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ dans quelques composés du type $CrX(H_2O)_5^{Z+}$.

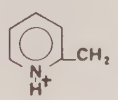
X	λ_I(nm)	ν_I(cm^{-1})	réf.
NC^-	525	19 200	(63)
	540	18 500	notre travail
CH_3	550	18 200	(103)
C_2H_5O CH_3 >CH	561	17 800	(98)
H_2O	575	17 400	(34)
F	595	16 800	
Cl	605	16 500	

Tableau 18

(Energie de la transition $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ pour quelques complexes du type $CrX(H_2O)_5^{Z+}$)

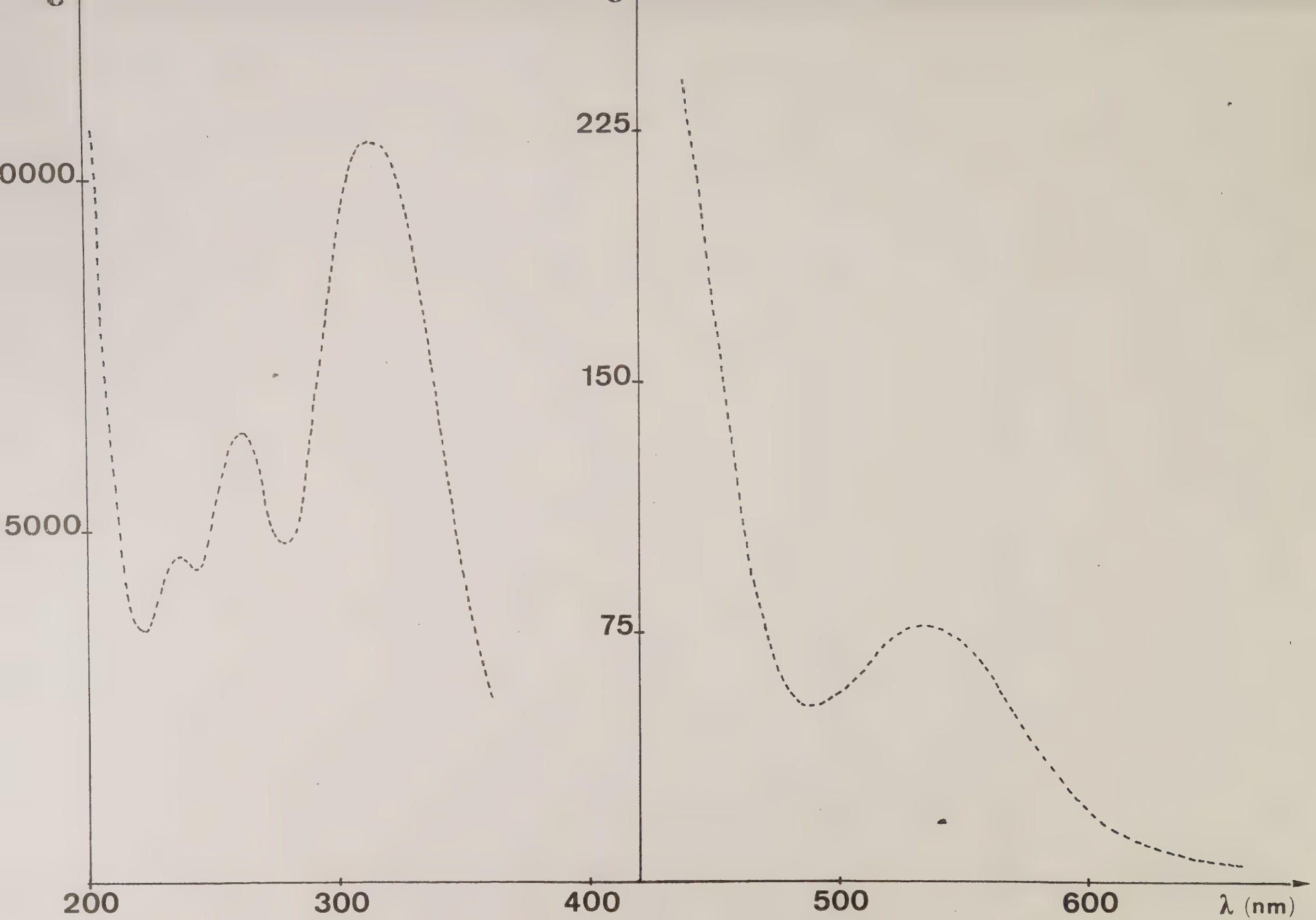
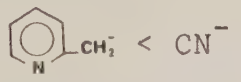


Figure 46 : Spectre visible et ultraviolet de O_I dans $HClO_4$ 2M

Son examen permet de vérifier la place élevée du carbone dans la série spectrochimique ; elle résulte d'abord de la plus faible électronégativité du carbone, comparée à celle des ligands usuels (O et N principalement) : le transfert (σ) C → Cr sera donc plus important que les transferts (σ) O → Cr et N → Cr. Mais on sait que Δ dépend aussi du caractère accepteur π du ligand (voir par exemple [104]) ; on explique ainsi les variations observées dans les composés organochromiques :

CH_3^- <  < CN^- ;

cet ordre reflète l'accroissement du pouvoir accepteur π du ligand (nul pour CH_3^-).

b) λ < 280 nm

On relève deux bandes à 262 nm et 245 nm, dont la première, au moins, résulte de l'absorption du noyau pyridinique (transition $\pi \rightarrow \pi^*$).

c) proche U.V.

Le spectre présente à 315 nm une bande qui, par son intensité (ε = 10 400) correspond à peu près certainement à un transfert de charge ; tous les composés organochromiques identifiés possèdent une bande analogue (voir tableau 19).

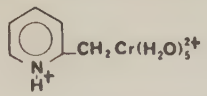
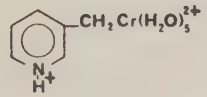
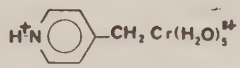
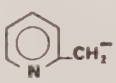
Composé	λ_{max}(nm)	milieu	réf.
	315	$HCLO_4$ 2M	notre travail
	320	pH 1	(91)
	307	$HClO_4$ 2M	notre travail
$C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$	340		
$CH_3Cr(H_2O)_5^{2+}$	392	$HClO_4$ 0,35M	(103)
$RR'C(OH)Cr(H_2O)_5^{2+}$	∿ 390		(98)
$R\ Cr(en)_2^{2+}$	∿ 400	H_2O/DMF	(96)

Tableau 19

5.2.2.4. *Comportement électrochimique*

Alors que le spectre de O_I peut être aisément rationalisé, son comportement électrochimique est par contre inattendu. En raison du caractère donneur (σ) très marqué du ligand  , on attendrait que le complexe soit très difficile à réduire : ce n'est pas le cas ; le polarogramme de O_I présente au contraire une vague de réduction peu négative ($E_{1/2}$ = - 0,45 V dans $HClO_4$ 4M) (figure 47), dont la hauteur correspond à $1e^-$ par mole de O_I. Le polarogramme à variation linéaire du potentiel obtenu sur électrode stationnaire de mercure présente un pic cathodique à - 0,50 V et un pic anodique à - 0,35 V ; ce dernier se confond avec le pic de réoxydation de Cr^{2+}, ce qu'on peut interpréter par la réaction :

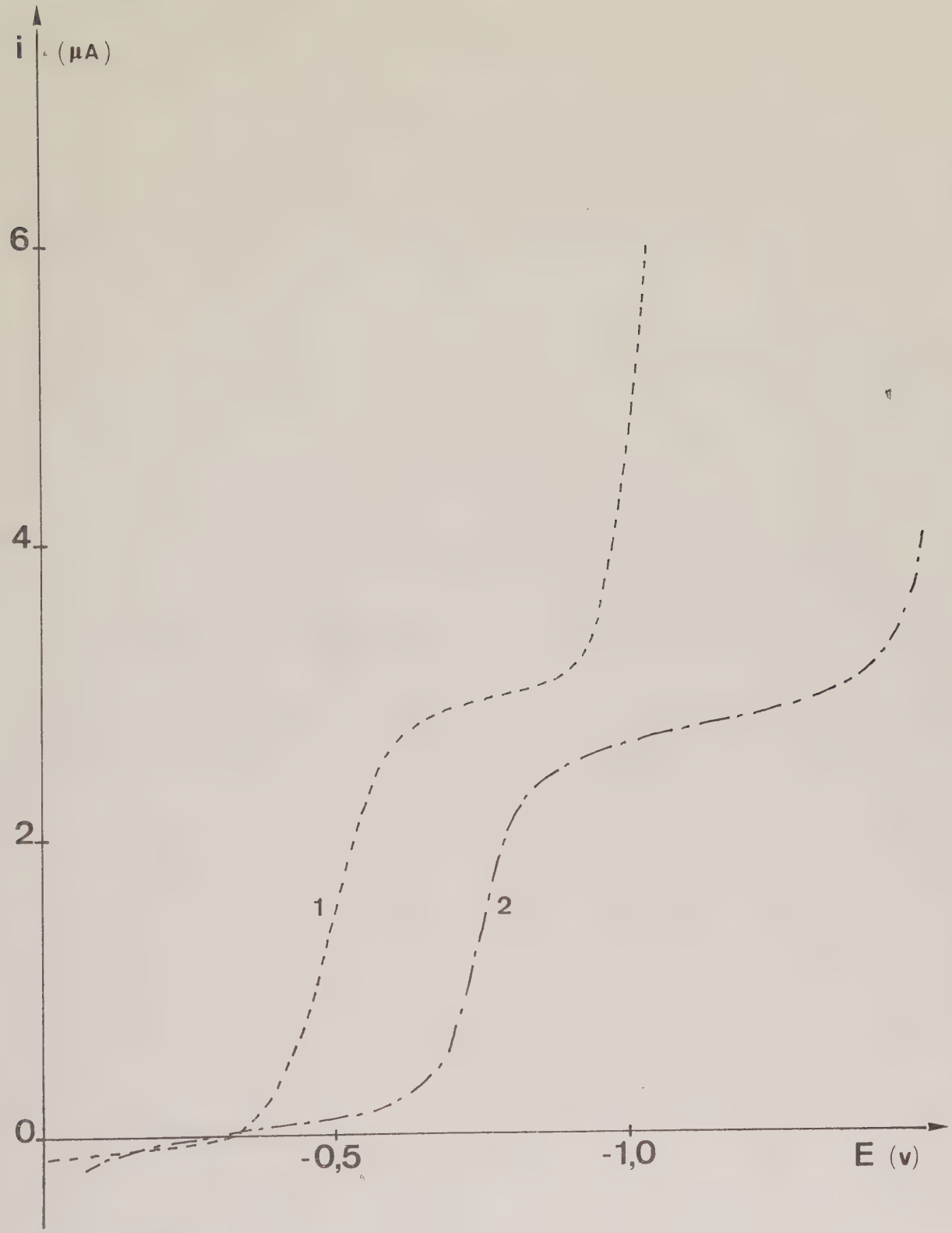
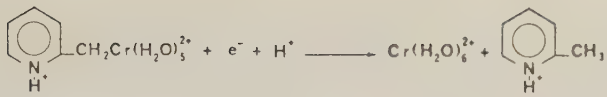


Figure 47 : Comportement polarographique de O_I

1) $HClO_4$ 4M ; 2) tampon acétate (pH = 4,20)

réduction :

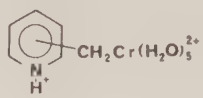


réoxydation :

L'électrolyse à potentiel contrôlé confirme que la réduction met en jeu un électron par mole de O_I ; le spectre U.V. de la solution réduite est identique à celui de la 2-picoline, et le polarogramme présente la vague de réoxydation de Cr^{2+}.

La facilité de réduction de O_I n'est pas sans rappeler celle de $CrBr(H_2O)_5^{2+}$, réversible en présence d'ions Br^- [105], dans laquelle on admet que les ions Br^- jouent le rôle de "pont" selon le mécanisme :

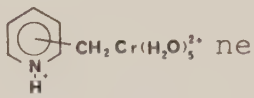
$$(H_2O)_5CrBr^{2+} \rightleftarrows (H_2O)_5CrBr...Hg(\text{électrode}) \rightleftarrows Cr^{2+} + Br^-$$

Il est cependant difficile d'invoquer un mécanisme analogue avec les composés  car ceux-ci sont facilement réduits dans des conditions où l'atome d'azote pyridinique (qui pourrait éventuellement remplir le rôle de pont) est déjà lié à un proton ou à un groupe alkyle (voir en (5.3.1.) le comportement de P_I').

Pour expliquer la contradiction apparente entre les informations déduites des études spectroscopique et électrochimique, il faut mentionner que la spectroscopie renseigne avant tout sur la répartition électronique dans l'état fondamental de la molécule, donc sur l'orbitale occupée de plus haute énergie, tandis que l'étude du comportement électrochimique informe sur la nature et la localisation de l'orbitale "rédox" (orbitale vacante dans l'état fondamental de la forme oxydée - ici O_I)[117]. Il est vraisemblable que l'orbitale rédox, dans le cas de O_I, soit située préférentiellement sur le noyau pyridinique (donc sur le ligand), à la différence de la majorité des complexes $Cr(X)(H_2O)_5^{Z+}$ où elle est principalement localisée sur l'atome métallique (orbitale e_g).

Cette facilité de réduction apparaît propre aux dérivés pyridiniques. Nous avons en effet vérifié que les composés $RR'C(OH)-Cr(H_2O)_5^{2+}$ (préparés suivant la méthode de TAUBE et coll.[98]).

ne sont pas réductibles à l'électrode à goutte de mercure. De même $C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$ est très difficilement réduit ($E_{1/2}$ = - 1,53 V dans $LiClO_4$ 0,1M)[106]. Les composés $Cr(CH_2X)(H_2O)_5^{2+}$ et $Cr(CHX_2)(H_2O)_5^{2+}$ sont réductibles mais il semble que les vagues observées correspondent à la réduction (avec rupture) des liaisons C-X (Cf comportement polarographique des mono, di et trihalogénométhanes).

Pour en terminer avec leur comportement polarographique, il faut encore signaler que les composés  ne présentent pas de vagues d'oxydation contrairement à $C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$ pour lequel on observe une vague anodique à + 0,18 V[106]. La stabilité vis à vis de l'oxydation (chimique ou électrochimique) constitue d'ailleurs l'une des caractéristiques des dérivés organopyridiniques : les autres organochromiques sont en général très facilement oxydables et KOCHI[106] incline même à les considérer comme des complexes de chrome (II). Tous ces composés possèdent pourtant en commun une propriété inhérente aux complexes de Cr(III) : l'inertie aux réactions de substitution, toutefois moins accentuée que dans les complexes purement inorganiques de Cr(III).

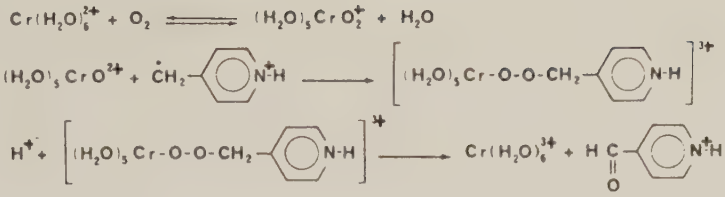
5.2.2.5. *Réaction en solution*

a) Hydrolyse

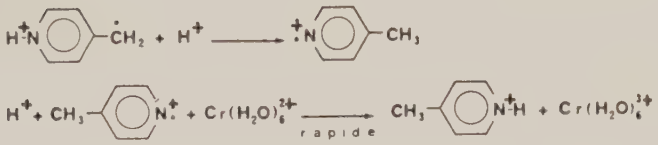
Les dérivés organopyridiniques se distinguent encore par le mécanisme de leur hydrolyse en milieu acide. Il est maintenant prouvé que la première étape est la coupure homolytique de la liaison Cr-C[107,108]

la suite de la séquence s'établit ainsi[108]

en présence d'oxygène :



en l'absence d'oxygène :

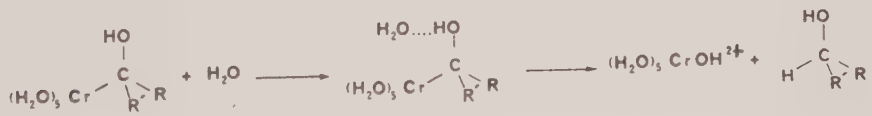


Les autres composés organométalliques s'apparentent au contraire, par leur mécanisme de dissociation, aux complexes $CrX(H_2O)_5^{2+}$ purement inorganiques (X^- désignant un ion halogénure ou pseudohalogénure) pour lesquels il y a rupture hétérolytique de la liaison Cr-X[109]. KOCHI[106] a souligné le rôle des anions dans l'hydrolyse acide de $C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$:

$$C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{2+} + A^- \rightleftarrows C_6H_5CH_2CrA^+$$

$$C_6H_5CH_2CrA^+ + H^+ \rightarrow C_6H_5CH_3 + CrA^{2+} ,$$

et TAUBE[98] a suggéré pour les composés $RR'C(OH)Cr(H_2O)_5^{2+}$ un mécanisme où la dissociation est "assistée" par le solvant :



b) Réaction acido-basique

Lorsqu'on examine le comportement de O_I en tampon acétate ou chloracétate, on constate vers pH 3 une transformation rapide et réversible, probablement du type acide-base[91] : la bande caractéristique de O_I située à 315 nm dans $HClO_4$ 2M se déplace à 330 nm à pH 4, cependant que la vague devient plus négative $E_{1/2}$ = - 0,50 V dans $HClO_4$ 2M ; $E_{1/2}$ = - 0,73 V à pH 4,20 ($HClO_4$ + CH_3COONa) ; la réversibilité de la réaction a été démontrée par spectroscopie et polarographie ; le contact de O_I avec le tampon chloracétate ou acé-

tate doit toutefois être assez bref car la vitesse de décomposition de O_I à pH 3 est beaucoup plus grande que dans $HClO_4$ 2M.

5.2.3. *Etude de la réaction de Cr(II) avec H_2L_O*

5.2.3.1. *Mise en évidence de la formation de O_I en milieu acide*

Dans une solution de 1,120 g de H_2L_O (5 millimoles) dans 40 ml d'eau, partiellement neutralisée par 5 ml de NaOH 1N, puis désaérée par barbotage d'argon, on introduit 5 ml de solution chromeuse (soit 1 millimole). Le mélange (pH approximatif : 2) vire rapidement au rouge-violacé, mais la réaction n'est complète qu'au bout de 30 mn environ. La solution est alors passée sur une colonne de résine cationique (Dowex 50 WX8, 50-100 mesh, forme H^+) ; un anneau rouge se forme à la partie supérieure de la colonne tandis que l'on recueille une première fraction (λ_{max} = 537 nm, 335 nm), non retenue sur la résine.

L'élution commence avec $HClO_4$ M : on recueille une solution violette dont le spectre est identique à celui de $Cr^{III}L_O^+$, renfermant aussi H_2L_O (dont l'excès utilisé dans la préparation s'était fixé également sur la résine). On poursuit l'élution par $HClO_4$ M jusqu'à épuisement de la résine en $Cr^{III}L_O^+$ et H_2L_O, puis on continue avec $HClO_4$ 2M qui permet de recueillir un composé brun-rouge de spectre et de polarogramme identiques à ceux de O_I. (On obtient des fractions plus concentrées en O_I en éluant par $HClO_4$ 4M).

5.2.3.2. *Formation de O_{II} en milieu acide*

a) Mise en évidence

A pH > 3,50, l'addition de Cr^{2+} à un excès de H_2L_O produit une solution rouge-violacée, caractérisée - comme O_I - par une forte bande d'absorption à 330 nm, mais ne présentant pas de vague de réduction avant celle du ligand en excès, contrairement à O_I (voir 5.2.2.5.b) qui présente une vague de réduction moins négative que

le ligand H_2L_o libre ($E_{1/2}$ = - 0,73 contre - 1,10 en tampon acétique pH 4,20). De plus la bande d'absorption, contrairement à celle de O_I ne se déplace pas à 315 nm par acidification.

L'action de Cr^{2+} sur H_2L_o en excès conduit donc, à pH > 3,50, à un composé distinct de O_I, que nous noterons O_{II} dans la suite.

b) Stoechiométrie de la réaction formant O_{II}

Une étude préliminaire a montré qu'en présence d'un excès de ligand la réaction est pratiquement instantanée à pH 4 ; la solution obtenue est assez stable à température ordinaire. Il n'en va pas de même lorsque la concentration de Cr^{2+} approche celle du ligand : la réaction est alors plus lente et la solution moins stable. On a pu néanmoins procéder au titrage spectrophotométrique (à 330 nm) d'une solution de H_2L_o par Cr^{2+} ; la courbe obtenue (figure 48) présente une cassure pour un rapport $[Cr^{2+}]/[ligand]$ voisin de 0,6.

Pour éviter les complications qui interviennent au voisinage du point équivalent, on s'est placé en présence d'un excès de H_2L_o et l'on a cherché à doser par Cu^{2+} le ligand n'ayant pas réagi avec Cr^{2+}. Cette étude n'a pas permis d'atteindre avec précision la concentration de H_2L_o mais elle a montré la formation d'acide aminodiacétique. Les spectres des complexes CuL_o (λ_{max} = 780 nm) et Cu(IDA) (λ_{max} = 750 nm) sont en effet suffisamment distincts pour qu'il soit possible de reconnaître la présence simultanée des deux ligands dans une solution, quoique la différence ne soit pas assez grande pour permettre un dosage précis.

Cette étude a été complétée par des essais de séparation sur résines échangeurs de cations. La totalité du contenu de la solution est fixée sur résine cationique Dowex ; on sépare assez facilement, par lavage avec $HClO_4$ M ou $NaClO_4$ M, une première espèce qu'on a montré être $Cr^{III}L_o^+$; mais les autres espèces sont difficilement éluées et des transformations semblent se produire au cours de l'opération. On n'a donc pu, par ce procédé, obtenir O_{II} à l'état pur.

On a alors tenté de le séparer à l'état solide en le précipitant par une solution de tétraphénylborate de sodium ; la précipitation n'est toutefois pas sélective car l'anion ϕ_4B^- précipite

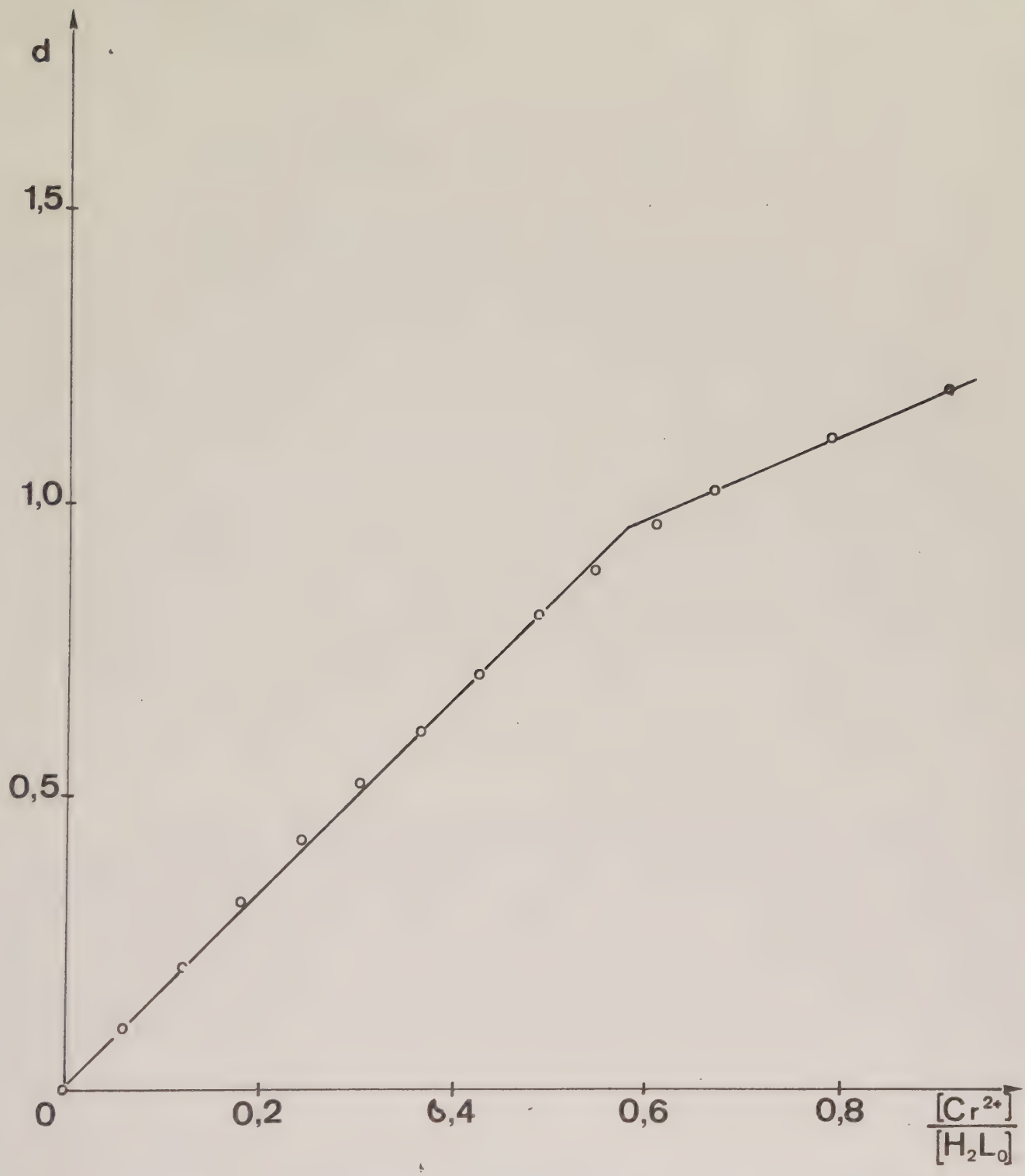


Figure 48 : Titrage spectrophotométrique de H_2L_o par Cr^{2+} tampon acétate (pH = 4) ; λ = 330 nm

aussi CrL_o^+. Le mélange de $(CrL_o)\phi_4B$ et $(O_{II})\phi_4B$ est soluble dans CH_3CN ; la solution, qui présente à 330 nm la bande caractéristique de O_{II}, est assez stable à 5°C.

5.2.3.3. *Etude des relations entre O_I et O_{II}*

Afin d'établir les relations entre ces deux composés, on a repris la transformation subie par O_I en tampon acétate de pH 4,20, et exposée en (5.2.2.5), où l'on avait montré sa réversibilité, mais on opère cette fois en présence d'un excès de H_2L_o. On constate la disparition instantanée de la vague de réduction associée aux deux formes (acide et base) de O_I (figure 49) en même temps que le déplacement de la bande caractéristique à 330 nm (figure 50). L'évolution de la solution, suivie, parallèlement, par l'enregistrement du spectre et du polarogramme de fractions acidifiées par $HClO_4$ 4M à intervalles de temps réguliers, amène à conclure à l'existence de deux réactions, O_I réagissant à la fois avec $CH_3CO_2^-$ et avec H_2L_o ; la seconde réaction conduit apparemment au même composé que l'action de Cr^{2+} sur H_2L_o en excès (en milieu peu acide) :

$$O_I + H_2L_o \underset{<}{\overset{pH>3,50}{\rightleftharpoons}} O_{II} + 2H^+$$

La transformation, rapide pour une réaction de substitution portant sur Cr(III), n'est toutefois pas instantanée ; la disparition immédiate à pH 4, de la vague de réduction de O_I par addition de H_2L_o ne résulte donc pas d'une transformation ayant eu lieu au sein de la solution, mais d'une réaction chimique à l'électrode(*). Ce phénomène secondaire n'existe pas en milieu plus acide (par exemple : $HClO_4$ 2M).

(*) Ce comportement s'explique peut-être par un effet catalytique de Cr^{2+} produit à l'électrode. De la même façon, le polarogramme de O_{II} en présence d'EDTA à pH 4,20 est instantanément celui du complexe $Cr(EDTA)H_2O^-$, alors que ce dernier n'apparaît que lentement.

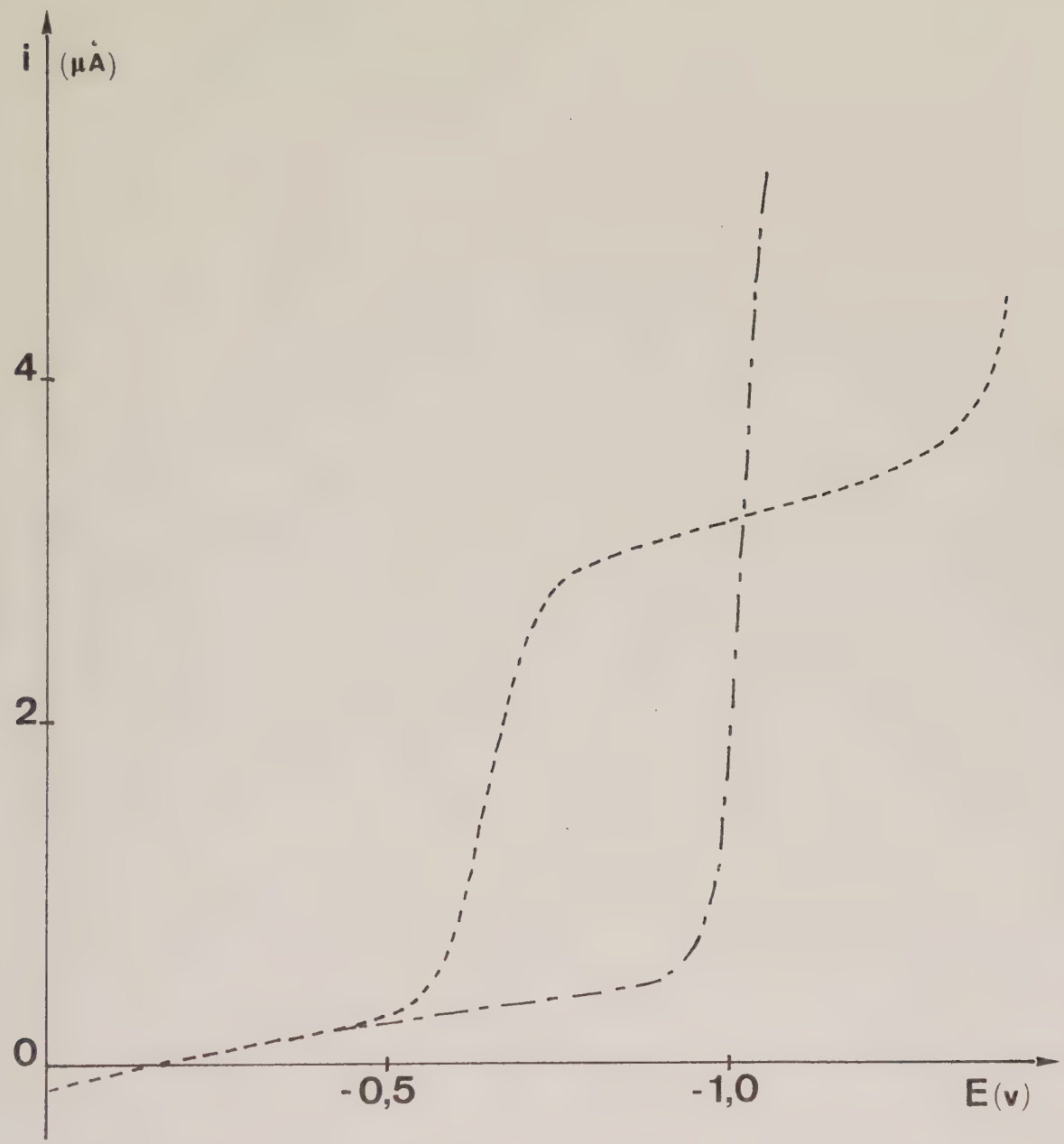


Figure 49 : Etude polarographique de la transformation $O_I \rightarrow O_{II}$ en tampon acétate (pH = 4,30)

1) O_I (10^{-3}M) ; 2) O_I (10^{-3}M) + H_2L_6 (5.10^{-3}M) polarogramme "instantané"

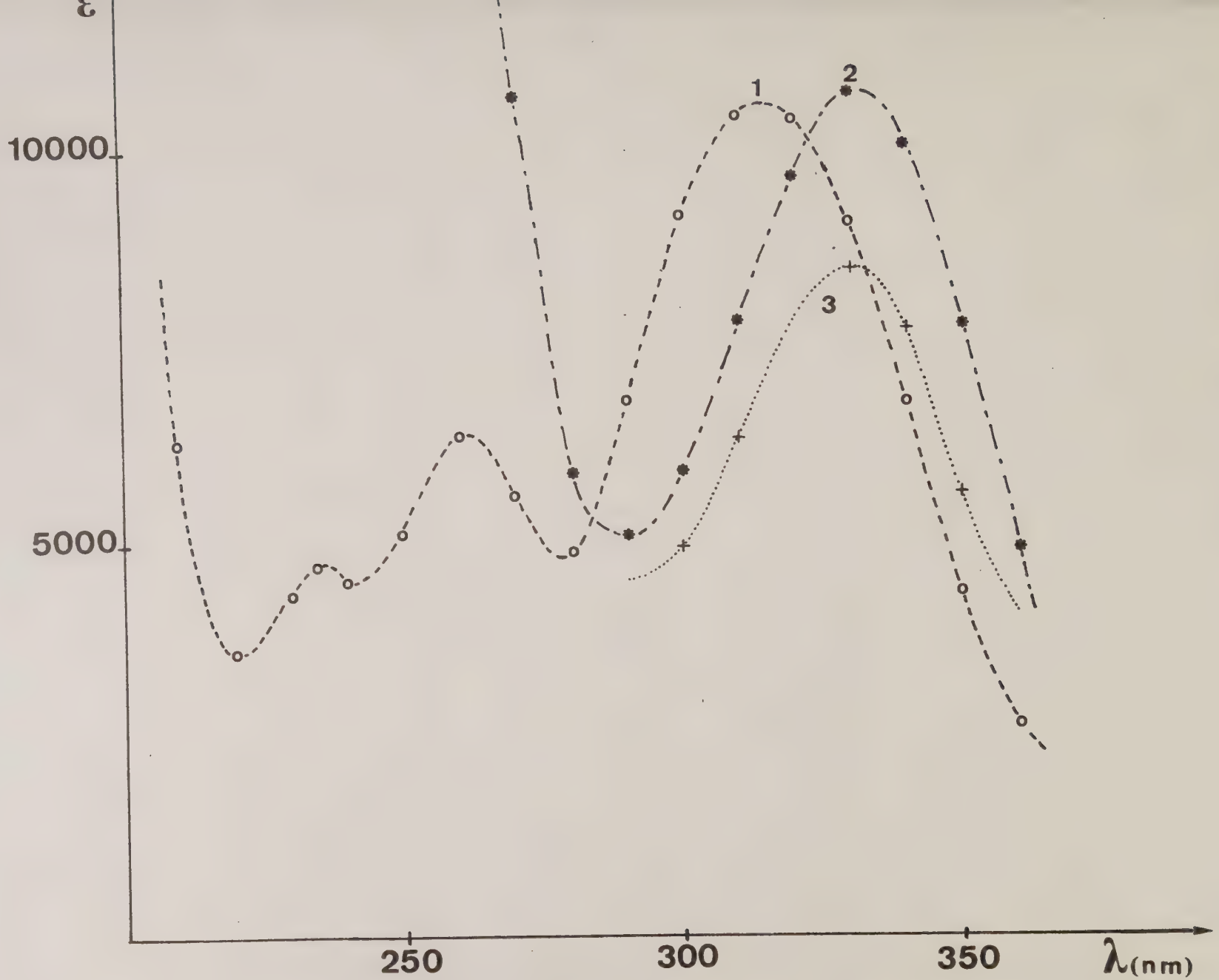
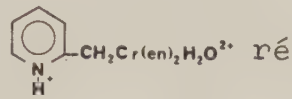
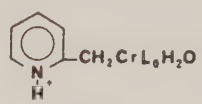


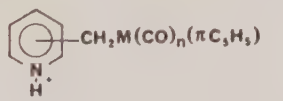
Figure 50 : Etude spectrophotométrique de la transformation $O_I \rightarrow O_{II}$
1) O_I ($HClO_4$ 2M) ; 2) $O_I + H_2L_o$, tampon acétate (pH = 4,30) ; 3) O_I tampon acétate (pH = 4,30)
(les spectres 2 et 3 sont enregistrés au bout de 30 mn)

On s'est intéressé à la transformation inverse de O_{II} en milieu acide. Le spectre, à la longue, se modifie avec déplacement du maximum d'absorption, initialement situé à 330 nm, vers les faibles longueurs d'onde, tandis que la vague de réduction de O_I réapparaît faiblement. Il semble donc que O_{II} redonne O_I, comme le composé  récemment étudié[110].

A partir des résultats de cette étude, l'hypothèse la plus simple consiste à admettre que O_{II} dérive de O_I par coordination d'une mole de ligand L_o^{2-}, ce qui lui donne la structure



La formule proposée explique actuellement de façon satisfaisante le comportement du système Cr^{2+}-H_2L_o en milieu faiblement acide. Elle fait de O_{II} un intermédiaire entre O_I (qu'il rappelle par son spectre) et $CrL_o(H_2O)^+$ (auquel il s'apparente par son comportement polarographique).

Le caractère cationique de O_{II}, vérifié par son comportement sur résine, résulte de la protonation de l'atome d'azote pyrinique. JOHNSON et coll.[111] ont mesuré les pK de composés du type  (avec M = Mo, W et n = 3 ; M = Fe et n = 2) ; ils ont obtenu des valeurs supérieures à celle du cation pyridinium, ce qui prouve que le substituant $CH_2M(CO)_n(\pi C_5H_5)$ est fortement donneur d'électrons. Il est difficile d'établir s'il en va de même pour O_I et O_{II} car leur comportement acido-basique est compliqué par l'ionisation des molécules d'eau de coordination. Une étude précise de ces phénomènes est impossible dans les conditions ordinaires en raison de l'instabilité des solutions.

5.2.3.4. Les complexes Cr^{++}-H_2L_o, et leur rôle

Arrivé à ce point de notre travail, nous n'avons pu encore mettre en évidence de façon directe, l'existence des composés de coordination Cr^{++}-H_2L_o du type classique.

Cependant l'existence de tels composés est généralement postulée pour interpréter la formation d'organométalliques, mais en milieu acide, ils doivent constituer des intermédiaires très réactifs non isolables. Nous avons pu, dans le cas du système que nous étudions mettre en évidence un composé de Cr(II) en milieu alcalin.

Enfin nous étudierons son action catalytique dans la réaction de H_2L_O sur $Cr(H_2O)_6^{3+}$: on sait en effet que les réactions de substitution de Cr(III) très lentes, sont catalysées par Cr(II).

a) Mise en évidence du complexe Cr(II)-H_2L_O

Par addition de Cr^{2+} à un excès de ligand entre pH 8 et 9 on obtient une solution brun-jaunâtre très oxydable, mais qui évolue aussi en l'absence totale d'oxygène. Le spectre, enregistré sous atmosphère d'argon, présente à 335 nm une bande d'absorption dont l'intensité décroît rapidement. Le polarogramme est caractérisé par une vague d'oxydation très négative ($E_{1/2}$ = - 1,25 v à pH 8,50 tampon HL_O^-/L_O^{2-}) qui passe progressivement, et à peu près réversiblement, dans la région cathodique (figure 51).

L'identification de la 2-picoline dans la solution évoluée démontre que la transformation qui se produit en l'absence d'oxygène consiste en la réduction du ligand en excès par le complexe de Cr(II) ; la réaction est cependant beaucoup plus lente qu'en milieu acide. Il faut à ce sujet remarquer que le $E_{1/2}$ du ligand (réduction) varie plus rapidement avec le pH que celui du complexe de Cr(II) (oxydation) : les deux vagues paraissent dans le prolongement l'une de l'autre en milieu acide alors qu'elles sont nettement décalées à pH 8,50 (figure 51). En d'autres termes le pouvoir réducteur du complexe augmente assez peu de pH 4 à pH 8,50 alors que le ligand devient dans le même temps nettement plus difficile à réduire (d'où une réaction plus lente).

L'évolution de la solution de Cr(II) est cependant encore trop rapide pour qu'il ait été possible de déterminer la composition des complexes formés. L'étude antérieure du comportement chélatant de H_2L_O vis à vis des métaux bivalents[2] et l'analogie, souvent soulignée, entre Cr^{2+} et Cu^{2+}, laissent supposer l'existence des complexes à rapports 1/1 et 2/1. Le premier aurait pour formule CrL_O (ou

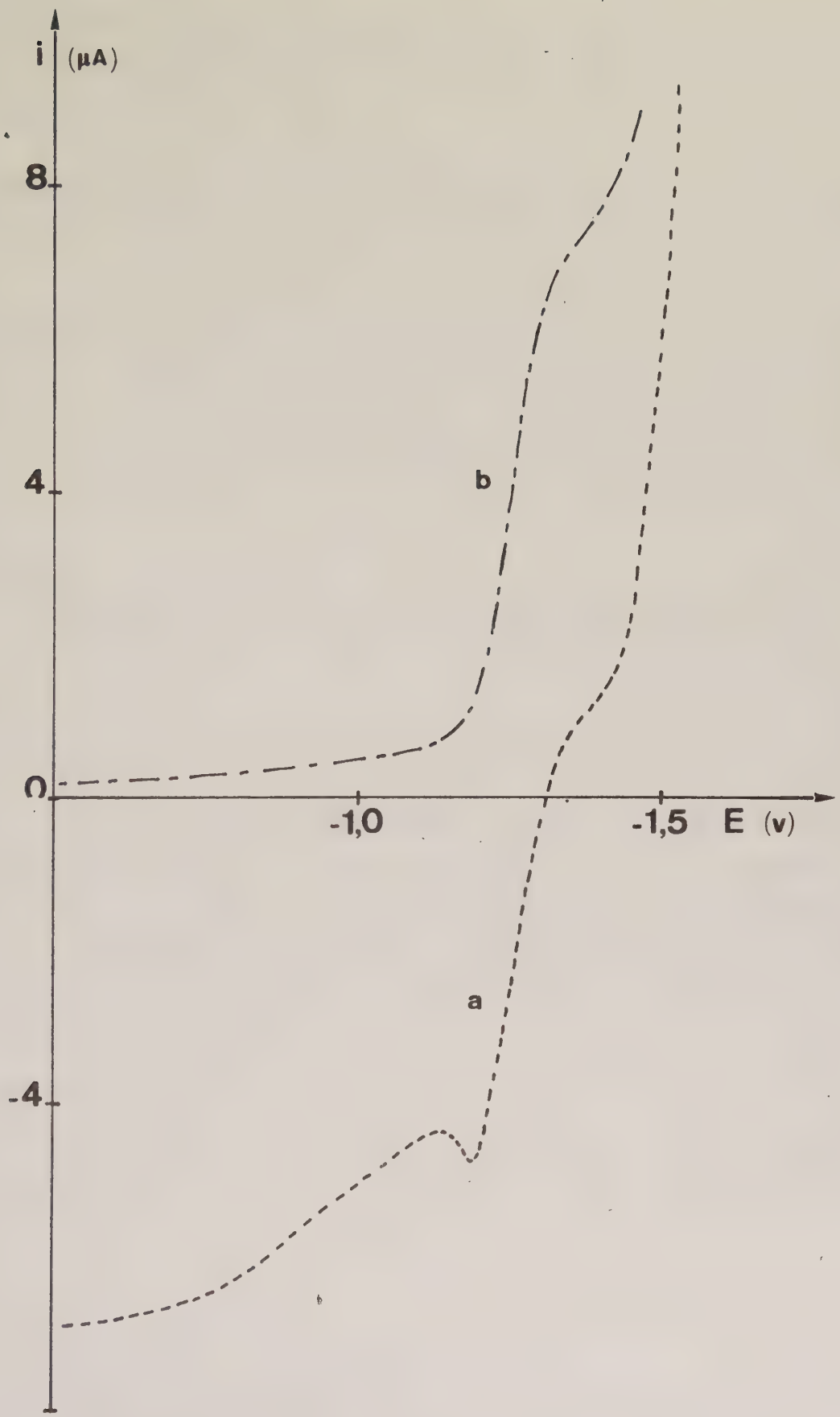


Figure 51 : a) polarogramme de Cr^{2+} en tampon HL_o^-/L_o^{2-} (pH = 8,50) ; $[Cr^{2+}] = 2,5.10^{-3}M$
b) après oxydation par l'oxygène.

(ou peut être à pH suffisamment élevé CrL_oHO^-)* ; le second, certainement peu stable, ne se forme de façon appréciable qu'en présence d'un grand excès de ligand.

b) Mise en évidence du rôle catalytique de Cr^{2+} dans la réaction $Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2L_o \rightarrow CrL_o(H_2O)_2^+ + 2H^+ + 4H_2O$

La catalyse par Cr^{2+} des réactions de substitution portant sur Cr(III) (et plus particulièrement des réactions de formation des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides) est un phénomène bien connu et souvent mis à profit[37,112]. L'une des réactions les mieux étudiées est la formation du complexe $Cr(MIDA)(H_2O)_3^+$. Entre pH 1,9 et 3, en présence d'un excès de ligand, CANNON et EARLEY[113] ont établi la loi de vitesse suivante :

$$\frac{d[Cr(MIDA)(H_2O)^+]}{dt} = k_1[Cr^{2+}][Cr^{3+}][H_2MIDA_{total}]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1^H}\right)[H^+]^{-2}$$

avec

$K_1^H = 1{,}95.10^{-3}\ M^{-1}$ et $k_1 = 0{,}013 \pm 0{,}005\ mn^{-1}$

La première étape de la réaction est la formation, très rapide, de $Cr^{II}(MIDA)$. L'étape déterminante est le transfert électronique entre $Cr^{II}(MIDA)$ et Cr^{3+} qui procède par l'intermédiaire d'un composé binucléaire dans lequel le pont entre les deux atomes métalliques est assuré par une molécule d'eau, ou, plus probablement un ion hydroxyle[114,115].

$$Cr^{2+} + H_2MIDA \rightleftarrows Cr(MIDA) + 2H^+$$

$$Cr(MIDA) + Cr^{3-} \rightarrow \left[(H_2O)_2(MIDA)\ Cr^{II} - OH - Cr^{III}(H_2O)_5^{2+}\right] \rightarrow$$

$$Cr^{III}(MIDA)(H_2O)_3^+ + Cr(H_2O)_6^{2+}$$

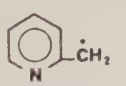
(*) ou encore $Cr^{II} L_o$ (tampon)$^{z-}$; la nature des composés de Cr(III) formés après évolution de la solution ou oxydation par l'oxygène dépend en effet de la constitution du tampon comme le montre la comparaison des résultats obtenus en tampon borate et en tampon HL_o^-/L_o^{2-}

Le système $Cr(H_2O)_6^{3+}/H_2L_O$ se comporte de façon analogue. On désaère par un barbotage d'argon 50 ml de solution 0,01 M en alun de chrome et 0,01 M en H_2L_O ; on y ajoute ensuite 0,2 ml de solution chromeuse.Le changement immédiat de couleur indique que la réaction démarre dès l'addition de Cr^{2+} ; la solution est introduite, à l'abri de l'air, dans une cellule de 1 cm de trajet optique, et le spectre est enregistré, à différents instants, entre 350 et 750 nm.

L'allure des spectres successifs montre que $Cr(L_O)(H_2O)_2^+$ est le seul produit formé. La vitesse de la réaction augmente avec le pH et le rapport $[H_2L_O]/[Cr^{3+}]$. Le processus est résumé par les étapes (1) et (2) du tableau 20, le composé $Cr(L_O)(H_2O)_2^+$ pouvant subir la dissociation acide et une dimérisation selon (8) (voir chapitre 3).

c) *Comportement du système Cr(II)-H_2L_O en milieu acide*

Le tableau 20 donne une explication des réactions observées en (5.2.3,1,2 et 3).

Le composé réducteur $Cr^{II}L_O$ réduit H L_O avec coupure en H_2IDA et radical  selon (3).

Ce dernier s'unit soit à Cr^{2+} pour donner O_I selon (4a) soit à une autre molécule de $Cr^{II}L_O$ pour donner O_{II} (selon 4b).

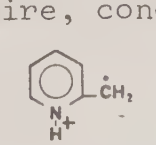
(5) représente le passage de O_I à O_{II} étudié en (5.2.3.3.), et (6) et (7) les réactions acidobasiques de O_I et O_{II}.

Remarquons en particulier que vers pH 3,50 la réaction globale (1+3+4b) s'écrit :

$$2\ Cr^{2+} + 3\ H_2L_O \rightarrow O_{II} + CrL_O(H_2O)_2^+ + H_2IDA + 2H^+$$

et qu'elle correspond à un rapport $[Cr^{2+}]/[H_2L_O] = 0,66$ très voisin de la valeur expérimentale (0,6) trouvée en (5.2.3.2.).

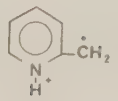
On pourrait envisager que la formation du radical résulte d'une réaction rédox intramoléculaire, concurremment à la réaction (3):

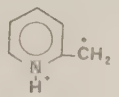
(3') $CrL_O + 2H^+ \rightarrow Cr(IDA)(H_2O)_3^+ +$ 

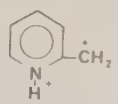
mais le fait de n'avoir pu isoler le complexe de Cr(III) et de H_2IDA parmi les produits de la réduction, conduit à rejeter cette éventua-

(1) $Cr^{2+} + H_2L_o \xrightarrow{\text{rapide}} Cr^{II}L_o + 2H^+$

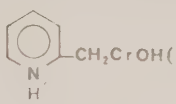
(2) $Cr^{II}L_o + Cr^{3+} \xrightarrow{k_2} Cr^{III}L_o(H_2O)_2^+ + Cr^{2+}$

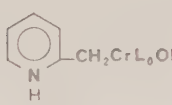
(3) $Cr^{II}L_o + H_2L_o + 2H^+ \xrightarrow{k_3} Cr^{III}L_o(H_2O)_2^+ +$  $+ H_2IDA$

(4a) $Cr^{2+} +$  $\xrightarrow{\text{rapide}} O_I$

(4b) $Cr\ L_o +$  $\xrightarrow{\text{rapide}} O_{II}$

(5) $O_I + H_2L_o \underset{[H^+]>1M}{\overset{pH>3}{\rightleftharpoons}} O_{II} + 2H^+$

(6) $O_I \underset{pK<3}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}}$  $+ H^+$

(7) $O_{II} \overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}$  $+ H^+$

(8) $CrL_o(H_2O)^+ \rightleftharpoons CrL_o(OH)(H_2O) + H^+$

$\downarrow$

$\frac{1}{2}\ L_oCr(OH)_2CrL_o$

Tableau 20

résumant le comportement du système Cr(III)-Cr(II)-H_2L_o

Afin de vérifier la généralité du processus (3) et (4b), on a effectué la réduction de H_2L_O par Cr EDTA^{2-} à pH 4,50 : les produits de la réduction sont exclusivement la picoline, H_2IDA et $Cr(EDTA)H_2O^-$. Le complexe n'est pas assez stable pour être mis en évidence, ce qu'il faut sans doute rapprocher de la très grande labilité des complexes $Cr(EDTA)X^{2-}$ ($X = Cl^-$ ou Br^-) formés dans la réduction de Cl_2 et Br_2 par $Cr(EDTA)^{2-}$[116].

5.3. ETUDE DU SYSTEME $Cr^{2+}/(H_3L_p)Cl$

Le comportement de ce système étant, sur de nombreux points, parallèle à celui du précédent, on se limitera à l'exposé des principaux résultats.

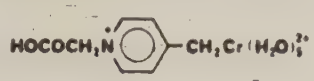
5.3.1. Identification de P_I' parmi les produits de la réduction de $(H_3Lp)Cl$ par Cr^{2+} en milieu acide

5.3.1.1. Préparation

Une solution contenant 1,592 g de $(H_3L_p)Cl$ (5 millimoles) dans 40 ml d'eau est amenée à pH 2,50 par addition de 6 ml de NaOH N ; après l'avoir désaérée par barbotage d'argon, on y introduit, en deux fois, 10 ml de solution chromeuse (soit 2 millimoles) ; le mélange vire instantanément au brun rouge ; au bout de 30 mn on oxyde Cr^{2+} n'ayant pas réagi par un barbotage d'oxygène et la solution est passée sur résine Dowex 50 WX_8 (50-100 mesh, forme H^+). Un anneau brun-rouge est formé au sommet de la colonne cependant que l'on recueille une fraction bleu-violacé non retenue sur la résine (λ_{max} = 575 nm ; ε = 54 ; λ_{max} = 395 nm ; ε = 55) (fraction A).

L'élution ultérieure avec $HClO_4$ M déplace une fraction violette dont le spectre est identique à celui du complexe $Cr^{III}(HL_p)(H_2O)_3^{2+}$ (λ_{max} = 565 nm, 394 nm) (fraction B), en même temps que commence le déplacement du ligand en excès, que l'on achève avec $HClO_4$ 2M. Le

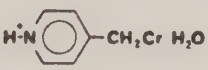
composé rouge resté sur la résine est déplacé par $HClO_4$ 4M ; (fraction C) ; ses propriétés (voir 5.3.1.2) conduisent à lui attribuer la formule



(P_I')

Remarque : la fraction A renferme probablement un complexe mixte de Cr(III) avec L_p^{2-} et SO_4^{2-} ; on obtient en effet une fraction identique en passant sur résine un mélange de $(H_3L_p)Cl$ et d'alun de chrome que l'on a porté à l'ébullition pendant 30 mn environ. On a vu en (5.2.3.1) que l'on recueille une fraction analogue dans l'action de Cr^{2+} sur H_2L_o

5.3.1.2. *Propriétés de P_I'*

Les propriétés de la fraction C obtenues en (5.3.1.1.) sont, ainsi que le montre l'examen du tableau 21, pratiquement identiques à celles de  (P_I), composé organochromique authentique obtenu en réduisant la 4-(bromométhyl)pyridine par Cr^{2+} (5.2.2.1.). Cette analogie justifie la structure proposée.

	P_I	P_I'
λ_{max} (nm)	225 307 547	225 318 550
$E_{1/2}$(V)	- 0,31	- 0,30

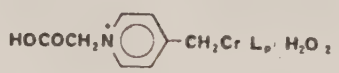
Tableau 21 : Comparaison des propriétés de P_I et de P_I' (dans $HClO_4$ 2M)

5.3.2. *Formation d'un second composé (P'_{II}) en milieu moins acide*

5.3.2.1. *Formation de P'_{II} par action de Cr^{2+} sur $(H_3L_p)Cl$*

En tampon acétique (4<pH<5), l'addition de Cr^{2+} à $(H_3L_p)Cl$ en excès produit une solution brun-verdâtre, stable à l'air, caractérisée par une forte bande d'absorption à 340 nm, mais dont le polarogramme ne présente pas de vague de réduction avant celle du ligand en excès ; cette dernière conserve à peu près sa hauteur (on note en fait une légère diminution) mais devient plus négative (de 0,1 V environ) lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de Cr^{2+}.

Ce comportement rappelle celui du système Cr^{2+}/H_2L_o dans le même milieu (5.2.3.2.) et il est logique d'admettre pour le composé formé (P'_{II}) une structure analogue à celle de O_{II}, soit :



Nous n'avons pu toutefois jusqu'à présent isoler P'_{II} à l'état pur. Il se décompose très rapidement en milieu acide ($HClO_4$ M, par exemple) et ne semble pas redonner P'_I.

5.3.2.2. *Formation de P'_{II} dans la réduction de $Cr(Lp)_2^-$*

a) Réduction électrochimique

On a vu, au chapitre 2, que les acides picolylaminodiacétiques sont réduits à l'électrode à goutte de mercure avec coupure de la liaison C-N. Cette propriété persiste lorsque le ligand est engagé dans un complexe. Le composé $Cr(L_p)_2^-$, auquel nous nous intéressons ici présente ainsi une vague de réduction située pratiquement au même potentiel que le ligand libre ($E_{1/2}$ = - 1,03 V en tampon acétique de pH 5).

En se fondant sur le comportement électrochimique du complexe *trans* $Cr(MIDA)_2^-$ (voir chapitre 4) on pouvait supposer que la réduction de Cr dans les composés *trans* $Cr(L_p)_2^-$ et *trans* $Cr(IDA)_2^-$, s'il existe, n'intervienne pas avant - 1,5 V, et donc envisager que la réduction de $Cr(L_p)_2^-$ à - 1,20v conduise au complexe *trans* $Cr(IDA)_2^-$, inaccessible autrement :

$$trans\ Cr(L_p)^- + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow trans\ Cr(IDA)^- + 2\ ^-OCOCH_2\dot{N}\langle\bigcirc\rangle-CH_3$$

En réalité une étude détaillée a montré que la vague de réduction de $Cr(L_p)_2^-$ correspond à $5e^-$ (et non pas 4), et que la réaction globale s'écrit :

$$Cr(L_p)_2^- + 5e^- \xrightarrow[pH\ 5]{} Cr^{2+} + 2\ HIDA^- + 2\ ^-OCOCH_2\dot{N}\langle\bigcirc\rangle-CH_3$$

(Il faut d'ailleurs signaler que la vague se dédouble, en présence d'EDTA, en deux vagues de 4 et $1e^-$ ayant les $E_{1/2}$ du ligand libre et de $Cr(EDTA)H_2O^-$).

L'électrolyse de $Cr(L_p)_2^-$, effectuée en tampon acétique (pH 5), à - 1,30 V, est suivie par polarographie et spectrophotométrie ; on fait les observations suivantes :

- dans la première partie de la réduction, la vague anodique caractéristique de l'acétate chromeux n'apparaît pas tandis que l'absorption croît fortement à 340 nm, les spectres successifs passant par un point isobestique à 500 nm. L'allure des spectres fait conclure à la formation de P'_{II}.

- quand la réduction progresse, l'absorption à 340 nm passe par un maximum puis décroît. En fin de réduction, la solution renferme l'acétate chromeux et les produits de coupure du ligand.

A aucun moment, il n'est possible de reconnaître la formation de l'espèce *trans* $Cr(IDA)_2^-$.

Il n'est pas commode de proposer un mécanisme pour la formation de P'_{II} par réduction électrochimique de $Cr(L_p)_2^-$; comme nous l'avons indiqué au chapitre 2, la complication vient de ce que le ligand et l'ion métallique sont électroactifs dans la même région de potentiel. Il ne serait cependant pas exact de considérer les acides picolylaminodiacétiques comme des ligands "non innocents" au sens de JØRGENSEN[118,119] ; les spectres de $Cr^{III}L_o(H_2O)_2^+$ et $Cr^{III}(L_p)_2^-$ sont tout à fait analogues à ceux de $Cr^{III}(IDA)(H_2O)^+$ et $Cr(MIDA)_2^-$, ce qui exclut une délocalisation importante des orbitales du ligand et de l'ion métallique.

Le premier stade de la réduction du complexe est probablement, comme pour le ligand libre, la fixation d'un électron dans une orbitale vacante du noyau pyridinique, mais il serait aléatoire de suggérer un mécanisme pour le réarrangement qui s'ensuit.

b) Réduction chimique

L'addition de Cr^{2+} à un excès de $Cr(L_p)_2^-$ en tampon acétique s'accompagne également de la formation de P'_{II} (apparition d'une bande d'absorption à 340 nm). On ne peut, actuellement, proposer de mécanisme satisfaisant pour cette réaction.

5.4. CONCLUSION

L'addition de Cr^{2+} aux acides picolylaminodiacétiques donne une solution rouge *stable à l'air* ; ce comportement rappelle celui du système Cr^{2+}/acide picolinique[89]. La stabilité de ces systèmes vis à vis de l'oxydation serait toutefois incompréhensible si la réaction se limitait à la formation d'un chélate : les complexes usuels de Cr(II) et d'acides aminés sont en effet connus pour être très oxydables. En réalité, l'identification et la séparation des composés organochromiques O_I et P'_I prouvent que les ligands sont réduits par Cr^{2+} avec coupure de la liaison C-N. La réduction procède par l'intermédiaire des complexes de Cr(II) qui, très réactifs, n'ont pu être mis en évidence qu'en milieu alcalin (dans le cas de H_2L_O). En milieu peu acide, nous avons montré la formation de deux autres composés O_{II} et P'_{II} qui dérivent probablement de O_I et P'_I par coordination d'une mole de ligand non réduit. Le tableau 20 résume le comportement de Cr^{2+}/H_2L_O.

Chapitre 6 .

Action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique .

6.1. INTRODUCTION

Les résultats précédents nous ont amenés à revoir le comportement du système acide picolinique - Cr^{2+}. Il ne fait aucun doute que les propriétés inhabituelles manifestées par l'acide picolinique vis à vis de Cr^{2+}[89,90] résultent, comme pour les acides picolylaminodiacétiques, de la possibilité de réduction de ce ligand. Avant de revoir l'action de Cr(II) sur l'acide picolinique, il nous faut donc considérer la question, particulièrement complexe,de la réduction de cet acide.

6.2. PRODUITS DE REDUCTION DE L'ACIDE PICOLINIQUE

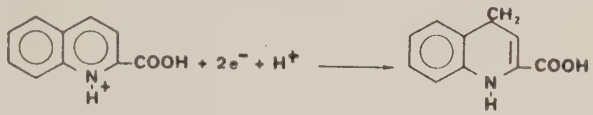
6.2.1. Réduction électrochimique

6.2.1.1. Comportement polarographique

L'acide picolinique, comme ses deux isomères (acides nicotinique et isonicotinique) a fait l'objet de nombreuses études polarographiques, depuis celle de LINGANE et DAVIS[120] jusqu'à celle de CAMPANELLA et DE ANGELIS[121]. Malgré la diversité des conditions (concentration, pH, force ionique), la description des polarogrammes, à quelques détails près, varie peu d'un travail à l'autre. Il n'en va pas de même pour l'interprétation.

Notre propre étude a confirmé la plupart des observations antérieures :

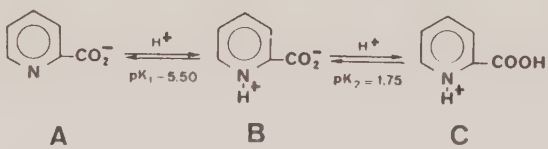
- l'acide picolinique présente une vague de réduction bien définie dont la hauteur pour un pH donné est proportionnelle à la concentration, ce qui permet de le doser éventuellement par polarographie. La hauteur de la vague en milieu acide (pH < 5) a été comparée à celle de la vague de réduction de l'acide quinaldinique qui met en jeu deux électrons[122] :



Elle est sensiblement supérieure (n_{app} = 2,5 e^-), quoique NAKAYA[123] ait conclu de la comparaison avec la pyridine - N - oxyde qu'elle correspondait en milieu acide à l'échange de deux électrons.

- contrairement aux observations de TOMPKINS et SCHMIDT[124] la hauteur de la vague ne paraît pas dépendre de la capacité du tampon (au moins en tampon acétique).

- elle dépend par contre du pH : elle varie peu jusque pH 6 mais décroit ensuite pour s'annuler vers pH 10 ; on détermine un pK apparent : pK = 8,50, identique à celui trouvé par JELLINEK et URWIN[125], mais très supérieur au pK thermodynamique de l'acide picolinique (pK_1 = 5,50). Le caractère cinétique de la vague laisse penser à une recombinaison d'ions H^+ :



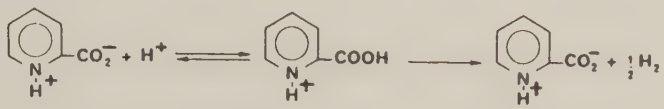
A B C

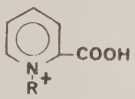
Il est possible que seul le cation (C) soit réductible.

Si le caractère cinétique (au moins partiel) de la vague de réduction est maintenant définitivement admis (les premiers auteurs [123,124] la considéraient comme une vague de diffusion pure), la nature des produits formés à l'électrode reste controversée.

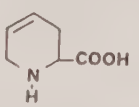
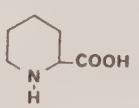
Pour certains, la réduction a lieu sur le noyau pyridinique. Ainsi NAKAYA[123] conclut à la formation d'un dérivé dihydrogéné. IVERSEN et LUND[126] ont cependant montré que la réduction peut également porter sur le carboxyle (cf paragraphe suivant). CAMPANELLA et DE ANGELIS[121] expriment par contre un point de vue très différent : ils considèrent que les vagues de réduction présentées par chacun des acides pyridine-carboxyliques correspondent seulement à la réduction

de H^+ par l'intermédiaire du cation (C), en équilibre avec les formes (A) et (B). On aurait ainsi pour l'acide picolinique :

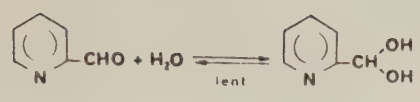


Les vagues catalytiques de décharge de l'hydrogène sont effectivement fréquentes lors de la réduction polarographique des composés hétérocycliques renfermant un atome d'azote[127]. Dans le cas présent, cette éventualité est cependant peu probable étant donné que les comportements polarographiques de l'acide picolinique et de son dérivé N alkylé sont extrêmement voisins[126]. Il est en effet douteux que le cation  puisse constituer un catalyseur efficace pour la réduction de H^+. De plus, les électrolyses à potentiel contrôlé montrent que l'acide picolinique est effectivement consommé lors de la réduction.

6.2.1.2. Réduction électrochimique

LUND[128] a passé en revue le problème de la réduction électrochimique des acides pyridine-carboxyliques. Si le potentiel n'est pas contrôlé, on obtient sur cathode de plomb ou de mercure un mélange de produits parmi lesquels : la picoline[129,130] et les acides tétra et hexahydrogénés[131] :  et  (acide pipécolinique). Il peut aussi y avoir destruction de la molécule[132].

LUND et IVERSEN[126,133] ont par ailleurs montré qu'en opérant à potentiel contrôlé et en milieu acide, on obtient avec un bon rendement l'aldéhyde picolinique : ils admettent que le groupe carboxylique, ordinairement très difficile à réduire, est dans ce cas activé par le noyau pyridinique, déficient en électrons π. En milieu acide, l'aldéhyde formé, plus réductible que l'acide de départ, est protégé de la réduction par l'hydratation de la fonction carbonyle[134] :



(non réductible)

Par électrolyse dans H_2SO_4 N (C = 0,05 M ; E = - 0,90 V), nous avons vérifié la formation d'aldéhyde picolinique. L'électrolyse est interrompue après le passage d'une quantité d'électricité égale à 2 F par mole d'acide picolinique ; le rendement en aldéhyde (déterminé par une mesure polarographique à pH 5,50) est de l'ordre de 40 % ; une partie de l'aldéhyde a pu être réduite en alcool mais il y a aussi formation d'autres produits de réduction car dès le début de l'électrolyse, la solution jaunit,rougit et se trouble. Pas plus que LUND et IVERSEN, nous n'avons pu préciser la nature de ces produits ; ils ne sont d'ailleurs pas stables, car le spectre de la solution, enregistré (après filtration) à un stade quelconque de l'électrolyse, évolue lentement. Il peut s'agir de dérivés partiellement hydrogénés mais la chimie des dihydro et tétrahydropyridines compte parmi les plus complexes[135,136].

6.2.2. Réduction chimique[137]

La nature des produits de réduction des acides pyridine-carboxyliques varie avec le réducteur utilisé. Ainsi, l'acide picolinique conduit à l'acide pipécolinique par action du sodium et de l'alcool, à la picoline avec le zinc et CH_3COOH et à la pipéridine par action de HI ; on peut aussi obtenir l'alcool correspondant. Ces produits ne sont d'ailleurs pas les seuls formés : la réduction par Zn en milieu acide (CH_3COOH, HCl ou $HClO_4$) donne une solution jaune ; le spectre des différents prélèvements effectués au cours de la réduction présente d'abord distinctement une bande d'absorption à 410 nm ; puis le maximum s'estompe et il ne subsiste bientôt qu'un épaulement. Ces phénomènes rappellent ceux observés lors de la réduction électrolytique en milieu acide et il est tout aussi difficile d'établir la nature des produits obtenus.

La figure 52 résume les principaux schémas, reconnus, de réduction de l'acide picolinique.

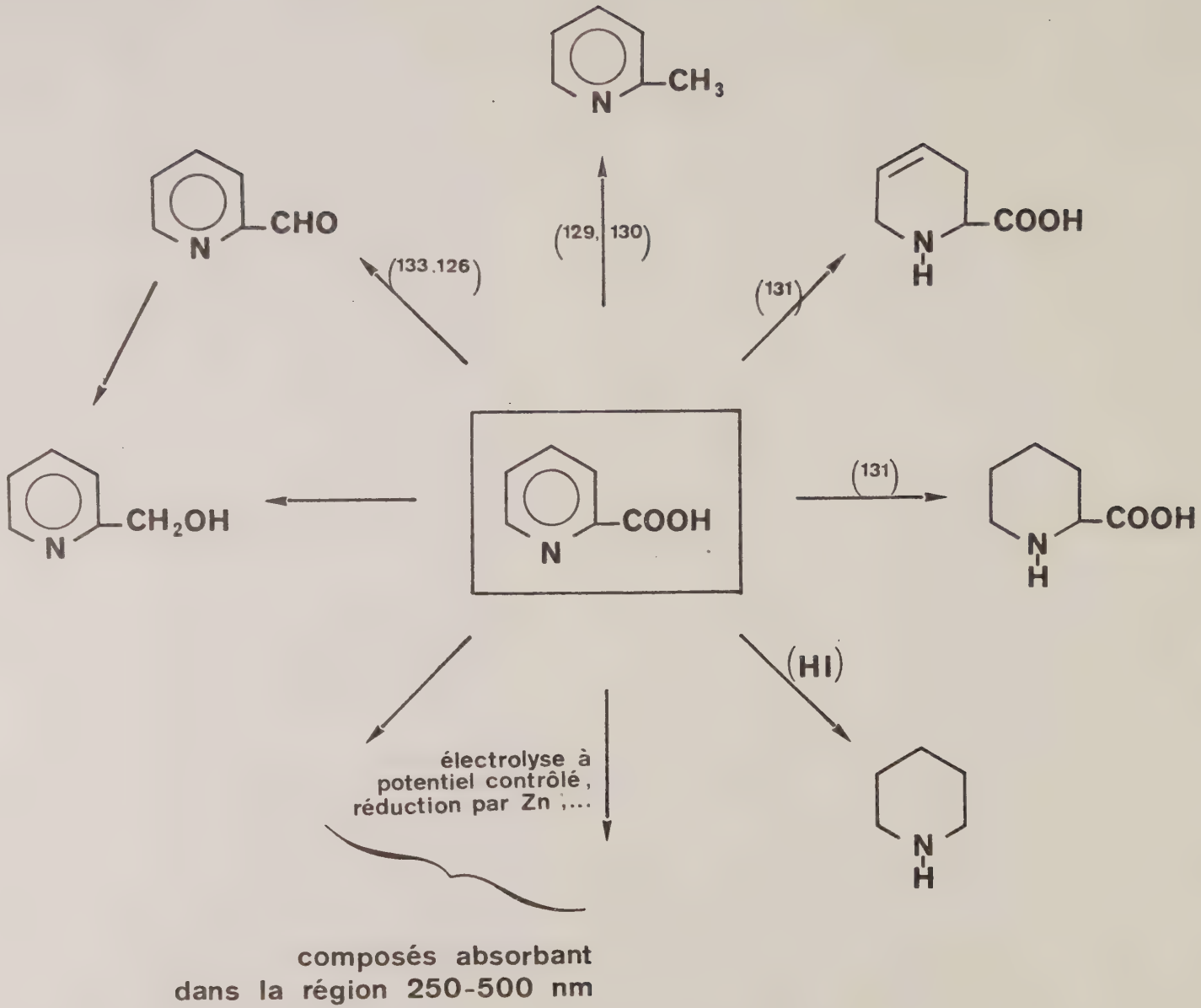


Figure 52 : Principaux schémas de réduction de l'acide picolinique

6.3. ACTION DE Cr^{2+} SUR L'ACIDE PICOLINIQUE

6.3.1. Généralités. Rappel des conclusions antérieures[90]

L'addition d'acide picolinique (HL) à une solution de Cr^{2+} formerait un complexe jaune clair particulièrement stable à l'air à température ordinaire. Les études potentiométrique (méthodes de CHABERECK et de BJERRUM) et spectrophotométrique (méthode de KORTUM) conduisent à lui attribuer la formule $Cr^{II}L^{+}$; sa constante de stabilité a été calculée : $\log \beta_1 = 5,96$ ($\mu = 0,5$ M ; $\theta = 25°C$).

La solution de CrL^{+} est insensible à l'air ou à l'oxygène à température ordinaire ; seuls les oxydants énergétiques ($KMnO_4$, H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$) la transforment en solution de picolate chromique. Sur anode de plomb recouverte d'oxyde, CrL^{+} possède une vague d'oxydation très distincte à + 1,45 V.

PÂRIS et MERCIER, qui ont été les premiers à mettre en évidence ce curieux comportement, ont toujours opéré, semble-t-il à faible concentration : $Cr(II) \simeq 10^{-3}$M.

Nous nous sommes proposésde faire varier dans de plus larges limites la concentration en Cr(II), le rapport $[HL]/[Cr(II)] = r$ et l'acidité.

Une solution de Cr^{2+} et d'acide picolinique est colorée en jaune ou rouge, suivant la concentration. Pour une concentration en Cr(II) supérieure à 10^{-2}M et pour r supérieur à 5, il se dépose (en l'absence d'air) après quelques minutes, un solide rose que l'on a identifié au complexe $Cr^{III}L_3$. D'autre part, le polarogramme de la solution présente une vague de réduction peu négative ($E_{1/2} = - 0,40$ V dans H_2SO_4 N) dont la hauteur dépend de r et diminue au cours du temps. Ces observations, complétées par des essais de séparation sur résines échangeuses de cations, prouvent qu'il n'y a pas de formation d'un composé unique.

6.3.2. Etude du composé aisément réductible (A') obtenu par action de Cr(II) sur l'acide picolinique en excès

6.3.2.1. Description d'une expérience type

Expérience : On dissout 0,615 g (5 millimoles) d'acide picolinique dans 50 ml H_2O ; on désaère la solution par un barbotage d'argon ; puis on y ajoute, en maintenant une agitation efficace, 2 ml (0,4 millimole) de solution de chrome (II). La solution vire instantanément au rouge.

Propriétés de la solution : Le polarogramme de la solution est enregistré après dilution dans H_2SO_4 N ; il présente, en plus de la vague due à l'acide picolinique en excès ($E_{1/2}$ = - 0,80 V) une vague de réduction A' bien définie et peu négative ($E_{1/2}$ = - 0,40 V) ; il n'y a pas, par contre, de vague d'oxydation. Le composé A'(*) est instable : dans H_2SO_4 N la hauteur de A' diminue de moitié en une heure.

Le spectre électronique de la solution présente une bande d'absorption relativement large et intense dont le maximum se situe vers 410 nm ; au pied de cette bande, vers les grandes longueurs d'onde (≃ 500 nm) se superpose une bande d'absorption d'intensité plus faible ; au-dessous de 300 nm l'absorption croit rapidement (acide picolinique en excès). Comme le polarogramme, le spectre évolue dans le temps ; mais il faut distinguer deux cas :

- $r < 5$ (hauteur de A' faible) : l'absorption augmente à 400 nm ; ainsi, pour un rapport égal à 5, l'absorption croit d'un quart environ pendant deux heures, puis se stabilise.

- $r > 20$ (hauteur de A' grande) : l'absorption n'augmente guère à 400 nm, mais l'allure du spectre se transforme profondément au cours du temps. Le maximum d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde, puis on voit apparaître un second maximum vers 365 - 370 nm. Cette évolution accompagne la diminution de A'.

(*) On notera de la même façon le composé et la vague qui lui correspond.

6.3.2.2. Analyse des facteurs influant sur la hauteur de A'

L'expérience décrite en (6.3.2.1.) a été reproduite dans différents milieux (H_2SO_4 N, tampons sulfate, formiate, acétate, glycocolle). Dans tous les cas, si l'excès de ligand est suffisant, la vague A' apparaît. Pour une même valeur de r, 20 par exemple, la hauteur de A' ne dépend pas de façon marquée du pH ; elle augmente par contre avec ce rapport. On atteint une limite pour un rapport voisin de 25 ; dans le DMF ou le DMSO, la même limite est atteinte pour un rapport plus faible : 10 environ. Cette limite correspond, à peu près, à la moitié de la hauteur de la vague d'oxydation de Cr^{2+}, dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'acide picolinique.

6.3.2.3. Essais de séparation sur résines échangeuses

Ce qui précède montre que l'action de Cr(II) sur l'acide picolinique en excès conduit à plusieurs composés dont les proportions dépendent de r. Nous avons tenté de les séparer sur résines échangeuses Dowex, Amberlite ou Séphadex. Les résultats les plus nets ont été obtenus avec les premières.

a) A une solution désoxygénée de 0,615 g de HL dans 50 ml de DMF, on ajoute, sous argon, 2 ml de solution chromeuse. La solution rouge obtenue est placée au sommet d'une colonne de résine cationique Dowex 50 WX8 (50-100 mesh, forme H^+) ; la vitesse d'écoulement est d'une goutte toutes les 3 ou 4 secondes. Un anneau rouge se forme à la partie supérieure de la colonne, cependant qu'une fraction n'est pas retenue sur la résine. Le spectre de cette fraction est pratiquement identique à celui du complexe $Cr^{III}L_3$ en solution dans le DMF. En réalité il dépend un peu de la durée totale de l'expérience ; les résultats de nombreuses expériences conduisent à admettre la formation initiale de $Cr^{III}L^{2+}$ ou de $Cr^{III}L_2^+$ qui réagissent assez rapidement avec l'excès de ligand en donnant CrL_3.

L'anneau rouge formé au sommet de la colonne ne se déplace que très difficilement : l'élution ne commence vraiment qu'avec $HClO_4$ 2M. Les spectres des différentes fractions obtenues ont même allure générale, quoique non identiques : une bande d'absorption (ou dans certains cas un épaulement) à 425 nm et un second maximum vers

365-375 nm. Le polarogramme présente une vague de réduction, mais mal définie à - 0,40 v (dans $HClO_4$ 2M). Toutefois, en raison de l'instabilité de A', déjà soulignée, ces résultats ne peuvent être considérés comme étant significatifs.

b) Une meilleure préparation de A' consiste à réduire l'acide picolinique par le complexe Cr^{II} $EDTA^{2-}$, ce qui présente l'avantage d'éviter la formation de complexes de Cr(III) avec les produits de réduction de HL et donne donc ces derniers à l'état libre (nous avons observé en effet, dans tous les cas étudiés,que la réduction d'un ligand organique par Cr^{II} $EDTA^{2-}$ forme exclusivement $Cr^{III}EDTA(H_2O)^-$ si l'on opère à pH 5 et en présence d'un excès de H_2EDTA^{2-}.

Exemple : Dissoudre 0,615 g d'acide picolinique dans 50 ml de tampon acétate de pH 5,50, 0,1 M en EDTA ; désaérer la solution et ajouter 2,5 ml (0,0005 mole de solution de chrome (II)), le mélange vire instantanément au brun rouge ; on vérifie, par polarographie, la présence de A'. Dans un premier essai, la solution a été introduite dans une colonne de résine anionique (Dowex 21 K, forme Cl^-, 50-100 mesh) : un anneau violet, dû à $Cr^{III}EDTA(H_2O)^-$ se développe à la partie supérieure de la colonne. Une fraction importante, jaune n'est pas retenue sur la résine ; son spectre est caractérisé par un épaulement à 425 nm et un maximum à 375 nm ; le polarogramme présente la vague A'(fig.55),on a vérifié que cette solution ne renferme pas de chrome (l'oxydation par H_2O_2 en milieu alcalin ne fait pas apparaître CrO_4^{2-}) ; elle évolue assez rapidement, de façon comparable à une solution témoin sur laquelle la séparation n'a pas été effectuée. Dans un second essai, la solution brun-rouge obtenue par action de Cr^{II} $EDTA^{2-}$ sur HL en excès est passée dans une colonne de résine cationique, $Cr(EDTA)H_2O^-$ n'est pas retenu sur la résine ; il y a formation au sommet de la colonne d'un anneau rouge ; l'expérience se déroule ensuite comme en a) et les résultats sont les mêmes.

6.3.3. Etude des composés, autres que A', formés par action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique

Le produit de réduction A' n'a pas été reconnu par MERCIER et PÂRIS qui ont par contre mis en évidence un autre composé (noté P par la suite) qui absorbe lui aussi dans la région 350-450 nm,

mais, qui, à la différence de A', est stable. Le composé P est généralement le plus abondant, la proportion de A' ne devenant importante que pour une valeur élevée de r (voir (6.3.2.)).

Comme on l'a déjà signalé en (6.3.2.), la formation de P est assez rapide mais non instantanée. La réaction peut être suivie par spectrophotométrie à 410 nm où P présente un maximum d'absorption : l'absorption croît assez rapidement ; la durée de l'évolution dépend de r et du pH (et aussi de la présence d'ions étrangers : SO_4^{--} ...) mais est, en général, de l'ordre de une heure ; la solution se stabilise ensuite.

On a procédé en tampon phosphate de pH 3 aux titrages spectrophotométrique et polarographique d'une solution d'acide picolinique par la solution chromeuse. Les résultats de ces études font l'objet des figures 53 et 54. Les spectres et les polarogrammes ont été enregistrés trois heures environ après l'addition de Cr^{2+}.

La figure 53 montre que les spectres ne sont pas tout à fait homothétiques (les différences les plus nettes se manifestent vers 500 nm, c'est-à-dire dans la région où absorbent les complexes de chrome III et d'acide picolinique. Ceci étant noté, nos résultats bien qu'obtenus de façon différente(*), ne s'écartent pas fondamentalement de ceux de PÂRIS et MERCIER : si l'on suppose, comme ils l'ont fait, la formation unique du complexe $Cr^{II}\ L^{+}$, moyennement stable, on obtient en effet $\varepsilon CrL \simeq 1050$ (valeur obtenue par PÂRIS et MERCIER : $\varepsilon \simeq 900$).

L'étude polarographique (figure 54) montre la diminution progressive de la vague due à l'acide picolinique et l'apparition d'une vague un peu plus négative mais mal définie.

(*) PÂRIS et MERCIER ont titré Cr^{2+} par l'acide picolinique. C'est une expérience que nous avons également faite, mais les résultats n'ayant pas été suffisamment reproductibles, nous avons préféré opérer par titrage inverse. Il faut cependant noter qu'en raison de la formation de A' les deux opérations ne conduisent pas nécessairement à des résultats identiques.

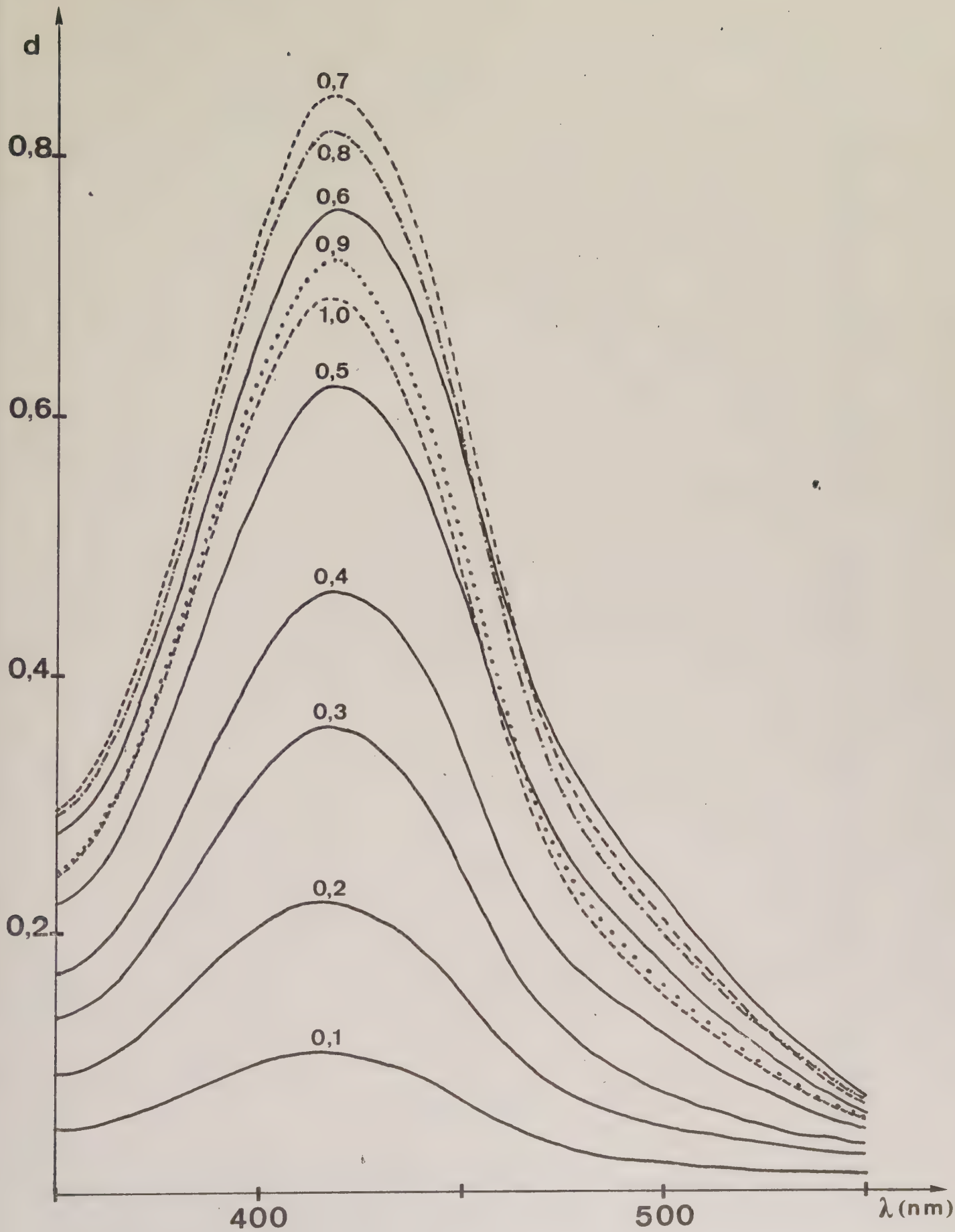


Figure 53 : Titrage spectrophotométrique de HL par Cr^{2+}
Les chiffres indiquent la valeur du rapport $[Cr^{2+}]/[HL]$

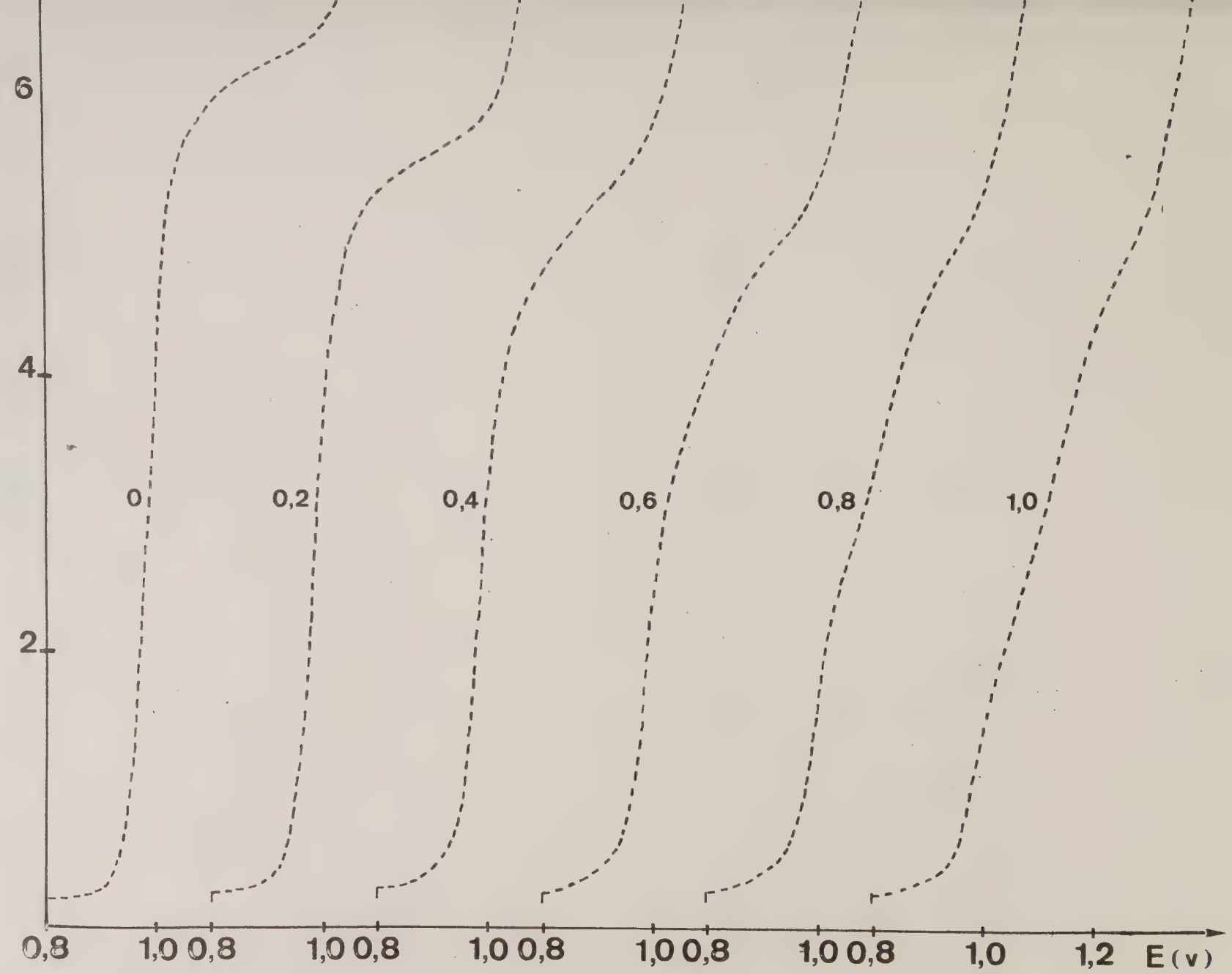


Figure 54 : Titrage polarographique de HL par Cr^{2+}
Les chiffres indiquent la valeur du rapport $[Cr^{2+}]/[HL]$

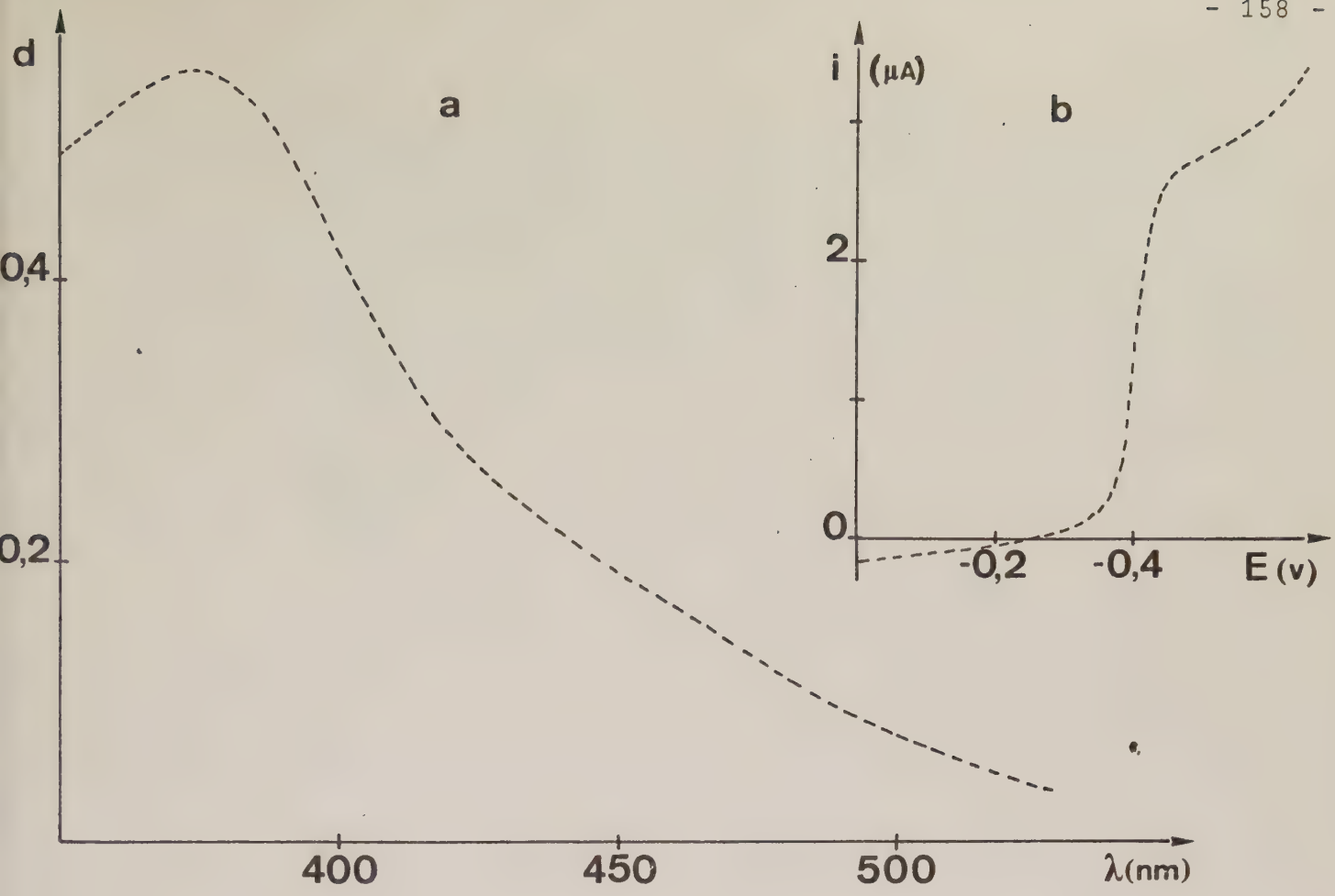


Figure 55 : Caractéristiques du composé (A')

a) spectre d'une solution obtenue selon (6.3.2.2.b)
b) polarogramme dans $HClO_4$ 2M

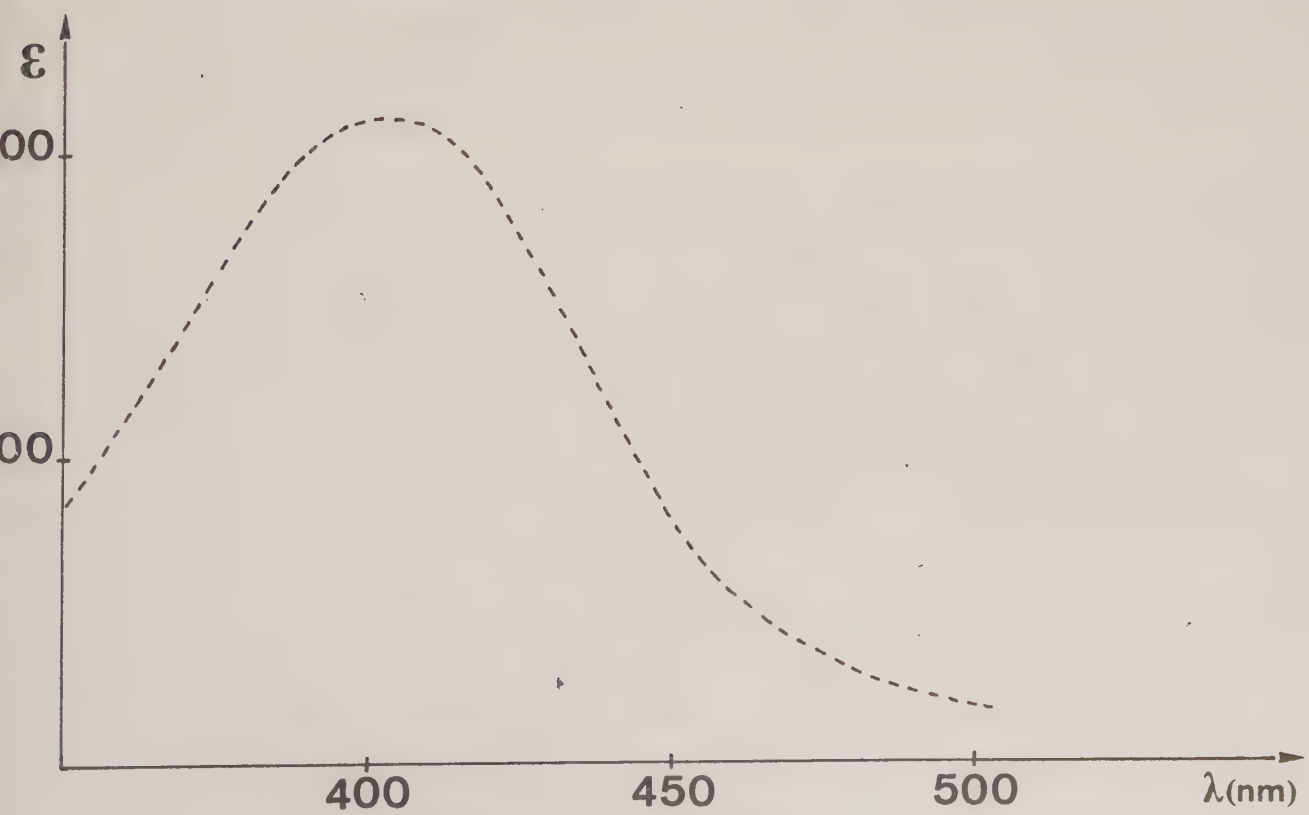


Figure 56 : Spectre du composé P élué par $HClO_4$ M

Comme dans l'étude de A' on a eu recours à la séparation sur résine échangeuse de cations. Dans une expérience type, on a dissous dans 20 ml de solution chromeuse (0,004 mole) 1,230 g (0,01 mole) d'acide picolinique. Après 30 minutes environ, la solution rouge obtenue (λ_{max} = 415 nm, épaulement à 475 nm) est passée sur une colonne de résine cationique Dowex 50 WX8 (forme H^+, 50-100 mesh). On récupère d'abord une fraction non retenue : le spectre (λ_{max} = 537 et 402 nm) est caractéristique de complexes de chrome III ; on a apparemment un mélange des deux complexes $Cr^{III}L^{++}$ et $Cr^{III}L_2^+$ qui, malgré leur charge, sont mal retenus sur cette résine.

Les espèces retenues sur la résine forment un anneau rouge au sommet de la colonne. Comme pour A' l'élution est difficile ; elle commence avec $HClO_4$ M ; les fractions obtenues renferment plusieurs espèces : HL, un composé absorbant à 410 nm et un (ou plusieurs) autre(s) absorbant entre 500 et 600 nm .

L'élution se poursuit avec $HClO_4$ 2-4M ; les fractions obtenues sont jaunes : leur spectre visible est caractérisé par une bande d'absorption unique à 410 nm (figure 56). On semble en présence d'un seul composé. Cette conclusion n'est pourtant pas confirmée par l'analyse de Cr dans les différentes fractions recueillies ; les résultats varient (parfois beaucoup) d'une expérience à l'autre ; les plus significatifs donnent pour ε max (rapporté à un atome de chrome) une valeur de l'ordre de 10^3.

Ces résultats doivent être considérés avec une certaine prudence ; les expériences sont longues, et l'on peut se demander si les variations observées, ne proviendraient pas d'une décomposition de certaines espèces au contact de la résine. Pour tourner cette difficulté nous avons essayé de procéder à des précipitations sélectives ; nous n'y sommes pas tout à fait parvenus car le seul agent efficace que nous ayons trouvé est l'anion tétraphénylborate qui précipite la grande majorité des cations "pyridinium".

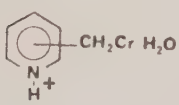
L'addition d'une solution aqueuse à 6 % de $Na(\phi_4B)$ à un excès de la solution obtenue par action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique provoque un abondant précipité jaune d'aspect floconneux, que l'on filtre sur fritté, lavé à l'eau puis à l'éther ; il est soluble dans l'alcool (λ_{max} = 420 nm), le DMF (λ_{max} = 430 nm) et CH_3CN (λ_{max} = 420 nm). Les solutions dans l'alcool et le DMF évoluent rapidement ; celles dans CH_3CN sont plus stables. Les résultats de plu-

sieurs préparations ont été analysés : dissolution dans CH_3CN, mesure de l'absorption à 420 nm et dosage de Cr ; mais il n'y a pas une totale concordance entre les différents essais. Il est donc difficile de dire s'il y a un seul composé absorbant à 410 nm, ou s'il en existe plusieurs avec des rapports ligand/Cr différents.

6.4. INTERPRETATION DES RESULTATS

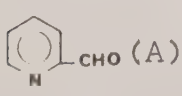
En raison de sa complexité, les études que l'on vient de décrire ne résolvent pas tous les problèmes posés par le système Cr^{2+}/acide picolinique, mais elles permettent néanmoins de préciser davantage la nature des réactions auxquelles il donne lieu.

6.4.1. Considérations sur la nature de A'

On a pu établir avec une bonne certitude que A' ne renferme pas de chrome (voir (6.3.2.3.))(*). Ceci permet de rejeter l'hypothèse d'un organochromique, un moment envisagée en raison de l'analogie du polarogramme de A' avec ceux des composés du type  (facilement réductibles, et présentant, en milieu acide une vague de réduction vers - 0,40 V ; voir chapitre 5) ; la hauteur limite de A' aurait en outre été compatible avec un mécanisme de réduction du type :

$$\rightarrow C\text{-}X + Cr^{2+} \rightarrow \rightarrow C^{\cdot} + CrX^{2+}$$

$$\rightarrow C^{\cdot} + Cr^{2+} \rightarrow \rightarrow C\text{-}Cr^{III}(H_2O)_5^{2+}$$

Pour un pH donné, le potentiel de demi vague de A' est pratiquement identique à celui de la vague de l'aldéhyde  (A). Toutefois les deux polarogrammes évoluent de façon très

---

(*) On a d'ailleurs pu l'obtenir en réduisant une solution d'acide picolinique dans le DMF par V^{2+}

différente avec le pH : la hauteur de A' ne varie pas avec le pH, tandis que celle de A, très faible en milieu acide à cause de l'hydratation de la fonction carbonyle, augmente rapidement à partir de pH 3 pour atteindre une limite vers pH 5,50[134]. Le comportement en présence de semicarbazide est également différent. L'aldéhyde forme, au-dessus de pH 3, une semicarbazone ; celle-ci est moins réductible que A : à pH 5,50, $E_{1/2}$ = - 0,62 v pour A, et - 0,82 v pour la semicarbazone. Il en va tout autrement de A' : à pH 5,50 la vague A' disparait presque complètement(*) par addition de semicarbazide, sans qu'il apparaisse de nouvelle vague. A' est donc distinct de l'aldéhyde picolinique tant par son comportement polarographique que par son spectre et sa stabilité.

A' est facilement réduit, notamment par Cr^{2+}, et ne peut donc être obtenu qu'en utilisant Cr^{2+} en défaut. Il est instable, ce qui n'a pas permis de l'isoler à l'état pur. On peut affirmer qu'il absorbe dans la région 350-450 nm, mais le spectre, qui comporte probablement deux bandes à 425 et 375 nm, n'a pu être déterminé avec exactitude. Ces propriétés ne sont celles d'aucun des produits de réduction identifiés et représentés dans la figure 52.

6.4.2. Considération sur la nature du chrome

L'identification, dans les solutions obtenues par action de Cr^{2+} sur l'acide picolinique, de complexes de Cr(III) et d'acide picolinique (CrL^{2+}, CrL_2^+, CrL_3), la mise en évidence du composé A' qui ne peut être qu'un produit de réduction de l'acide picolinique, la couleur des solutions, qui n'est pas très différente de celles des solutions réduites par le zinc ou par électrolyse, sont autant de preuves que Cr(II) réduit l'acide picolinique dans les conditions que l'on a décrites. On peut même affirmer que le chrome dans les solutions étudiées est exclusivement présent à la valence 3 ; deux propriétés le confirment.

(*) Il faut noter que la vague A', bien définie en milieu acide, se dédouble à pH 5,50 : la vague principale ($E_{1/2}$ = - 0,61 v) est suivie d'une petite vague mal définie, à - 0,75 v, qui seule persiste après addition de semicarbazide.

i) les solutions ne sont pas oxydables ; un tel caractère est difficile à admettre pour un complexe de Cr(II) et d'acide picolinique quand on connait l'extrême oxydabilité des autres complexes de Cr(II) et d'acides aminés.

ii) les composés formés, à l'exception de A' qui se dégrade rapidement, sont relativement inertes ; ils ne sont détruits que très lentement par les acides concentrés (par exemple $HClO_4$ 4M). Cette inertie chimique est caractéristique des complexes de chrome III alors que les composés de Cr(II) (exceptions faites, dans une certaine mesure, de l'acétate et du carbonate pour lesquels la diminution de réactivité est probablement due à une structure dimère) sont extrêmement labiles. Il faut également remarquer qu'en admettant les conclusions de MERCIER et PÂRIS, on peut établir que le complexe CrL^+ devrait être à peu près totalement détruit dans un milieu 1 M en H^+, ce qui n'est pas le cas ; le composé P (λ_{max} = 410 mm) se forme encore, bien que plus lentement, dans $HClO_4$ M ou H_2SO_4 N.

6.4.3. Schéma de la réaction

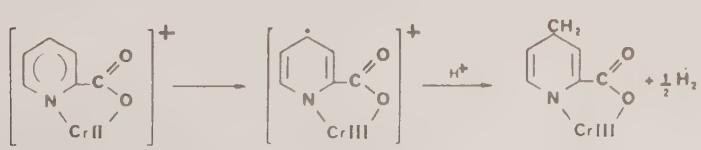
Le schéma de la réduction de l'acide picolinique pourrait ainsi être le suivant :

a) dans un premier temps, il y a formation d'un complexe de chrome (II) de formule probable $Cr^{II} L^+$

b) ce complexe très réducteur, et très réactif, peut évoluer de différentes manières :

1) réduction des protons : $Cr^{II} L^+ + H^+ \rightarrow Cr^{III} L^{2+} + \frac{1}{2} H_2$

2) réarrangement intramoléculaire suivi d'une réduction de H^+



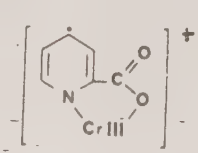
c) Réduction du ligand en excès

$Cr^{II} L^{+} + HL \rightarrow Cr^{III} L^{2+}$ + ligand réduit (combiné à Cr(III) ou libre).

Ce schéma appelle plusieurs remarques : la première concerne la formation transitoire d'un complexe de Cr(II) et d'acide picolinique, qui doit constituer un intermédiaire logique dans la réduction de l'acide picolinique par Cr(II) ; à pH < 2, il existe à faible concentration et la réduction est assez lente. En complément de l'étude spectrophotométrique déjà mentionnée, la réaction peut être suivie par enregistrement du polarogramme : en milieu sulfate, il se compose dans sa partie anodique, d'une première vague à - 0,40 v due à Cr^{2+} libre, et d'une seconde vague, plus petite et mal définie, située dans le prolongement de la vague de réduction du ligand et attribuée au complexe de Cr(II). En milieu acide, il est probable que seul le complexe $Cr^{II} L^{+}$ existe en quantité appréciable ; il faut donc admettre que le complexe $Cr^{III} L_3$ identifié dans certaines solutions résulte de la réaction, relativement rapide, de $Cr^{III} L^{+}$ avec le ligand en excès (il est également possible que cette réaction soit catalysée par Cr^{2+}).

Les complexes de Cr(II) et d'acide picolinique dont l'existence en milieu acide est très fugace, peuvent être mis en évidence de façon plus durable en milieu faiblement alcalin. Ainsi, l'addition de Cr^{2+} à une solution de HL en tampon borate (pH = 8,90) forme un complexe brun verdâtre très absorbant. Le spectre de la solution, qui, malgré toutes les précautions prises contre l'oxydation, décroît, assez rapidement, présente plusieurs bandes d'absorption à 475 nm, 740 nm et vers 1100 nm ($\varepsilon \simeq 2000$)(fig.58). Le polarogramme est caractérisé par une vague d'oxydation très négative ($E_{1/2}$ = - 1,20 V) qui passe réversiblement du côté cathodique (simple translation du polarogramme) par évolution de la solution ou oxydation à l'air(fig.57). A ce pH, Cr(II) doit exister à l'état de $Cr^{II} L_2$ si on raisonne par analogie avec Cu(II) ; peut être le complexe $Cr^{II} L_3^{-}$ est-il également présent mais le manque de stabilité des solutions a empêché une étude plus approfondie du système. L'évolution paraît avoir les mêmes causes qu'en milieu acide.

La seconde remarque est relative à la réaction 2) où l'on envisage le réarrangement de $Cr^{II} L^{+}$ donnant le radical



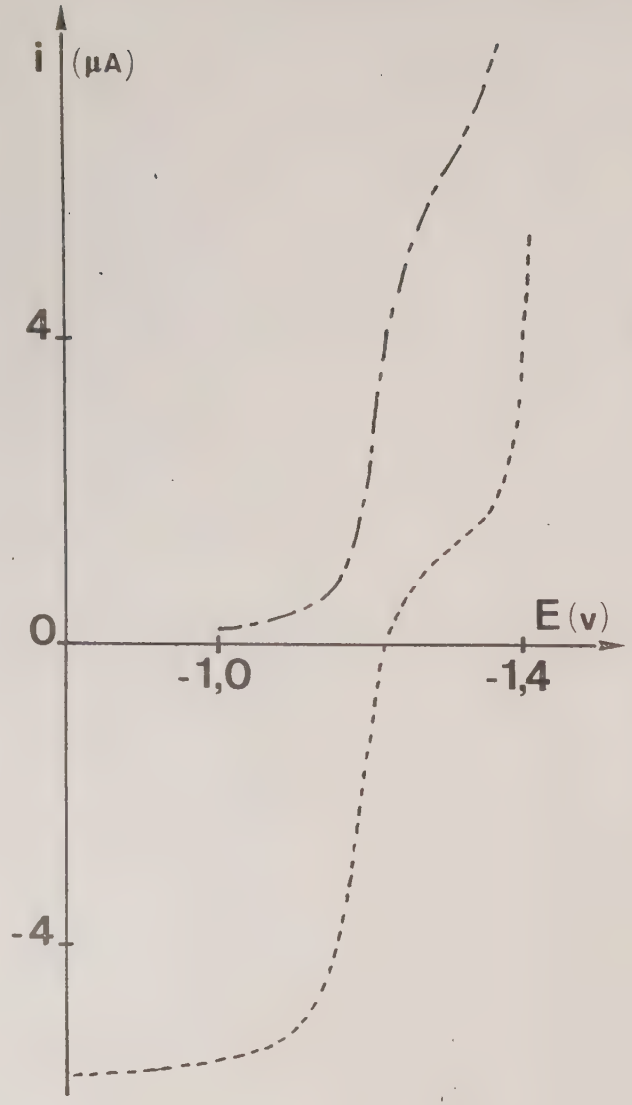


Figure 57 :

a) polarogramme du complexe Cr(II)-HL en tampon borate (pH = 8,90) ;
$|HL| = 10^{-2}M$; $|Cr^{2+}| = 2,5.10^{-3}M$

b) après oxydation par l'oxygène

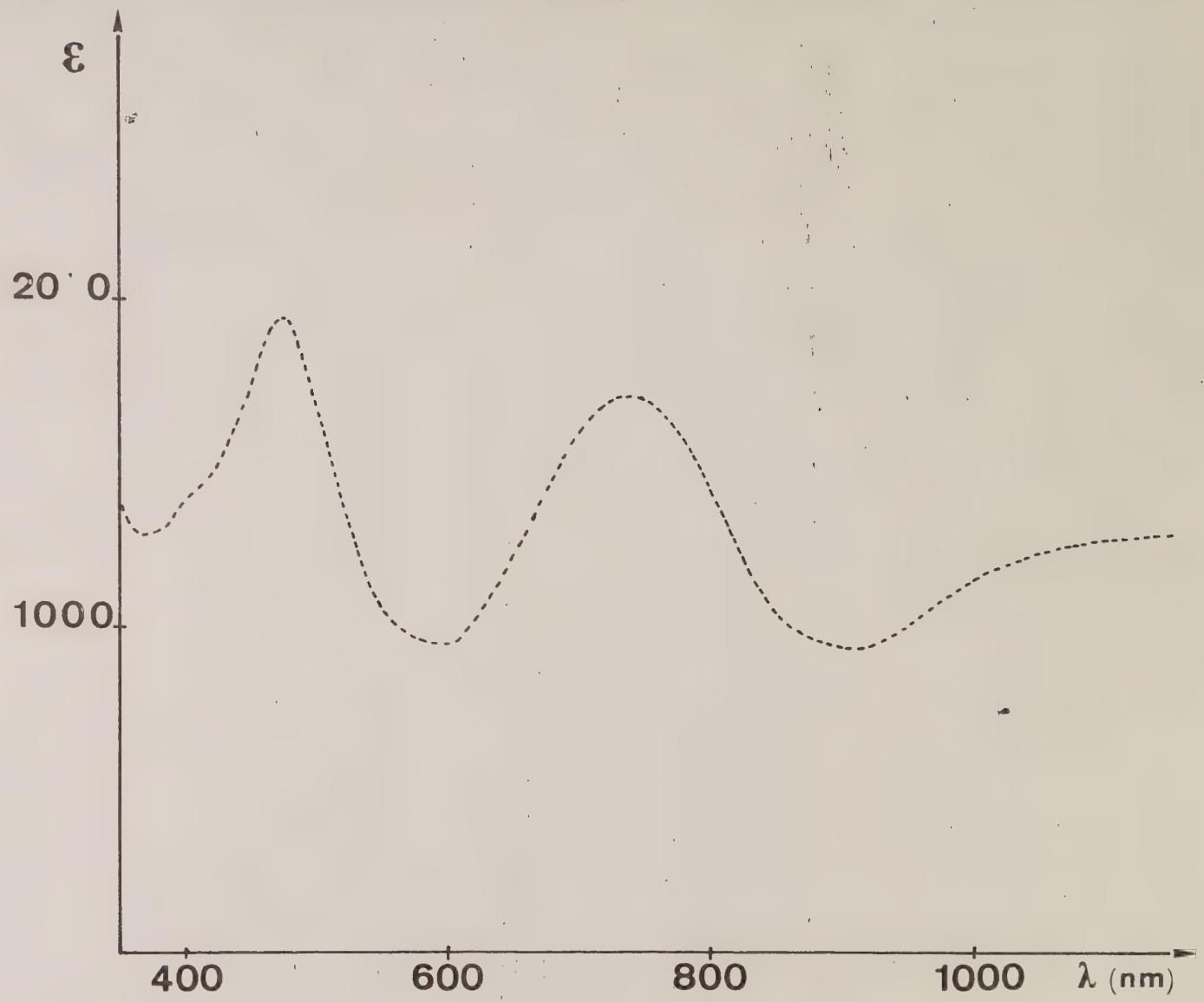
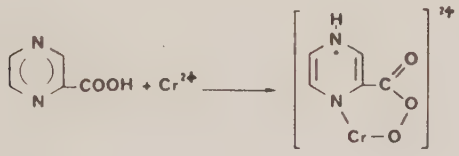


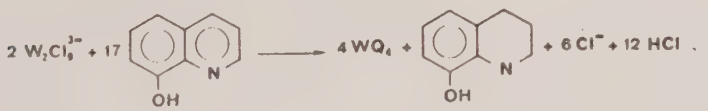
Figure 58 : Spectre du complexe Cr(II)-HL en tampon borate (pH = 8,90)
$|HL| = 10^{-2}M$; $|Cr^{2+}| = 2,5.10^{-3}M$

Cette hypothèse est étayée par les travaux de GOULD et TAUBE[140,141] sur la réduction par Cr^{2+} des complexes $Co^{III}(NH_3)_5L^{2+}$ (où L^- désigne l'anion picolinate ou son isomère isonicotinate). Ces auteurs ont montré qu'il y a une relation entre la réductibilité du ligand L et son aptitude à "conduire" un électron du donneur (Cr^{2+}) à l'accepteur (Co(III)) (voir aussi[142]). GOULD et TAUBE admettent que le ligand facilite le transfert électronique en accomodant l'électron dans le noyau pyridinique lui-même ; la réduction se fait donc par l'intermédiaire d'un radical cation. GOULD a également constaté la réduction de l'acide picolinique libre par Cr^{2+} mais ne s'est pas attaché à identifier les produits de réduction ; il est par contre plus explicite au sujet de la réduction de l'acide pyrazine carboxylique par Cr^{2+} qu'il formule[143]



(λ_{max} = 648 nm ; ε > 900)

Il faut encore noter que le schéma proposé présente une certaine analogie avec celui qui a été suggéré pour la réduction de l'oxine par Cr^{2+}[138] ou $W_2Cl_9^{3-}$[139] conduisant à un dérivé dihydrogéné (ou peut être tétrahydrogéné) libre ou complexé. Pas plus d'ailleurs que pour l'acide picolinique les produits de réduction n'ont pu être identifiés. On aurait pour la réduction de l'oxine par $W_2Cl_9^{3-}$ les réactions suivantes :



$$W_2Cl_9^{3-} + 8\ HQ \rightarrow 2\ WO_4 + 3\ Cl^- + 6\ HCl + H_2$$

6.5. CONCLUSION

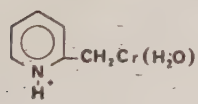
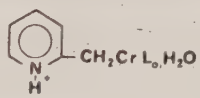
Nous avons montré que Cr^{2+} réduit l'acide picolinique, probablement par l'intermédiaire du complexe $Cr^{II}L$ qui, contrairement aux conclusions antérieures, est très réducteur. Les produits formés sont au moins au nombre de 2 ; l'un (A'), obtenu en présence d'un fort excès de HL et instable, est libre ; l'autre (P), beaucoup plus stable, est combiné à Cr(III). Ces composés n'ont pu être identifiés à aucun des produits de réduction de l'acide picolinique connus jusqu'à présent, et appartiennent probablement à la famille des dihydropyridines ; il n'a pas été possible, à l'aide des techniques dont nous disposions, de préciser davantage leur structure.

Conclusion .

Nous avons tenté, dans la première partie de notre travail, de donner une vue d'ensemble de la structure et de la réactivité des complexes de Cr(III) et d'aminopolyacides. Sans revenir en détail sur les conclusions des chapitres 3 et 4, nous en rappellerons cependant les grandes lignes.

1. En milieu acide, l'acide aminodiacétique et ses dérivés forment avec Cr(III) deux types de chélates, de compositions respectives 1/1 et 2/1, qui ont été caractérisés par potentiométrie, spectrophotométrie et polarographie, et préparés à l'état pur (les premiers en solution à l'aide des techniques d'échange d'ions, les seconds à l'état solide). La distribution des isomères *cis* et *trans* des complexes 2/1 est conditionnée par deux facteurs opposés : le premier, d'ordre thermodynamique, favorise la structure *cis* ; le second, d'ordre stérique, nuit à sa stabilité. On explique ainsi que $Cr(IDA)_2^-$ existe exclusivement dans la forme *cis*, alors que ses homologues, pour lesquels l'effet stérique l'emporte largement, ne sont connus que dans la forme *trans*. Les chromophores *cis* et *trans* CrN_2O_4 diffèrent profondément, tant par leurs propriétés spectroscopiques (qui ont permis de les identifier) que par leur réactivité chimique (le premier est beaucoup plus labile que le second). D'une façon générale, les isomères *cis* et *trans* $M^{III}(IDA)_2^-$ peuvent être différenciés par leurs propriétés physicochimiques (chapitre 4).

2. Le comportement des systèmes se complique lorsque le pH augmente en raison de la tendance bien connue de Cr(III) à l'hydrolyse et à la "condensation" en espèces polynucléaires. Grâce à la lenteur des réactions de substitution chez les composés de Cr(III) et à l'utilisation complémentaire de plusieurs techniques, il nous a été possible d'étudier les réactions de neutralisation des groupes aquo suivies de la formation de composés polynucléaires, et les réactions de substitution du ligand par les groupes OH, conduisant elles aussi à de tels composés. On a montré la formation, dans un premier temps, d'espèces peu condensées, renfermant trois ou quatre atomes Cr ; par addition plus poussée d'ions OH^-, la condensation croît ensuite fortement.

3. Nous insisterons davantage sur les propriétés particulières de l'acide 2-picolylaminodiacétique (H_2L_o) telles qu'elles sont apparues au chapitre 3 (simplicité remarquable du comportement du système Cr(III)-L_o^{2-} en milieu alcalin) et au chapitre 5 (réduction par Cr^{2+} avec formation des composés organochromiques  et  .

La position favorable de l'atome d'azote pyridinique fait de H_2L_o un ligand potentiellement tétracoordinateur (contrairement à ses isomères 3- et 4-). L'étude potentiométrique des systèmes a confirmé, au moins pour les complexes 1/1, la participation de l'atome d'azote pyridinique à la chélation (1) (2).

Le comportement complexant de H_2L_o est fortement influencé par l'existence d'une orbitale π^* vacante de faible énergie, localisée sur le noyau pyridinique. La présence de cette orbitale explique la réduction relativement aisée du ligand.

Selon la nature de l'ion métallique coordiné le caractère accepteur π du ligand pourra se manifester de différentes manières.

a) Les ions métalliques de valence élevée, dont le pouvoir donneur π est nul, ou très faible, forment des liaisons σ à peu près normales. C'est en particulier le cas de Cr^{3+}. Le spectre du composé $CrL_o(H_2O)_2^+$ ressemble tout à fait à ceux des complexes formés par les acides alkylaminodiacétiques (voir chapitre 3, tableau 6). Dans la

série spectrochimique, L_o^{2-} se place juste au-dessus de IDA^{2-}. On n'observe pas de bande de transfert de charge ; de plus les transitions internes $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand sont très peu modifiées par la coordination avec Cr(III).

b) Si l'ion métallique coordiné est un bon donneur π, la liaison σ M $\overset{\sigma}{\leftarrow}$ N (py) peut se doubler d'une liaison π "en retour" M $\overset{\pi}{\rightarrow}$ N (py). Il en résulte un accroissement de stabilité qui fut effectivement observé par IRVING[1] dans le cas de Ag(I). Cet accroissement est toutefois faible et, même dans les cas les plus favorables (Ag(I), Fe(II)), constitue un effet secondaire.

c) Si l'ion métallique est réducteur, le spectre du chélate est souvent caractérisé par la présence, dans le visible ou le proche U.V., de bandes de "transfert de charge inversé" : ces bandes correspondent au transfert d'un électron d'une orbitale d du métal dans l'orbitale vacante du ligand et peuvent apparaître même dans les cas où l'atome d'azote n'est pas lié au métal.

Nous avons précisé au chapitre 5 les conditions dans lesquelles il est possible de mettre en évidence un chélate de Cr(II) avec L_o^{2-} (probablement $Cr^{II} L_o$). Plus récemment, nous avons entrepris l'étude des chélates formés par Ti^{3+}, V^{2+}, V^{3+} et Fe^{2+}. Les premiers résultats indiquent la formation successive des complexes 1/1 et 2/1, ce dernier étant très peu stable. Les complexes de Ti^{3+}, V^{2+} et et Fe^{2+} sont fortement colorés : $Ti^{III} L_o^+$ est rouge orangé (λ_{max} = 430 nm, ε = 615 $M^{-1}.cm^{-1}$), $V^{II} L_o$ rouge ($\lambda_{max} \simeq$ 485 nm, $\varepsilon \simeq$ 20 000) et $Fe^{II} L_o$ jaune (λ_{max} = 380 nm, ε = 1100). Ces bandes très intenses masquent les caractéristiques habituelles des transitions d-d (telles qu'elles apparaissent, par exemple, dans les complexes d'E.D.T.A.). On attendrait qu'elles correspondent à des énergies d'autant plus faibles que l'ion métallique est plus réducteur ; la réalité est cependant plus compliquée car la bande du complexe de Cr(II), en particulier, n'apparaît que dans le proche U.V. ($\lambda_{max} \simeq$ 340 nm).

d) Si l'ion métallique est suffisamment réducteur, le transfert M → ligand peut aller jusqu'à la réduction du ligand (réaction rédox intramoléculaire). On a vu qu'en milieu acide, Cr^{2+} réduit H_2L_o ; de même, on a montré que V^{2+} réduit $(H_3L_p)Cl$. Mais ces réactions résultent plus vraisemblablement de la réduction du ligand libre par le chélate, ce dernier étant très réducteur (voir ci-dessous).

e) Un problème lié aux précédents est celui de la stabilisation d'un état de valence particulier par le ligand. L'expérience montre que H_2L_o ne stabilise pas, vis à vis de l'oxydation, les valeurs inférieures des métaux de transition. Les chélates formés sont au contraire très réducteurs comme le montre l'étude polarographique : dans des conditions où l'oxydation est réversible (pH ≃ 8, excès de ligand) le $E_{1/2}$ est égal à - 1,25 V pour le chélate de Cr(II) et - 1,15 V pour celui de V(II). Cela est dû au fait que L_o^{2-} se comporte exclusivement comme un donneur σ vis à vis de ces métaux, et, qu'à ce titre, il présente plus d'affinité pour les valeurs supérieures (charge positive plus élevée). Les complexes formés par Cr(III) ou V(III) sont beaucoup plus stables que ceux de Cr(II) ou V(II) ce qui entraîne une déstabilisation de l'état bivalent. La situation est analogue pour le couple $Fe^{II}L_o/Fe^{III}L_o^+$, ce qui montre bien que la liaison π "en retour" envisagée au paragraphe 2 est très faible, même avec Fe(II).

Nous poursuivons actuellement l'étude des chélates de H_2L_o avec les valences inférieures des métaux de transition afin notamment de calculer leurs constantes de stabilité et d'analyser les facteurs qui déterminent la position des bandes de transfert de charge. Il est certain, toutefois, sur la base des premiers résultats que nous venons de discuter, que H_2L_o présente une étroite analogie de comportement avec l'acide picolinique.

Bibliographie.

(1) H. IRVING et J.J.R.F. DA. SILVA : J. Chem. Soc. 1963, 945.

(2) P. SOUCHAY, N. ISRAILY et P. GOUZERH : Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3917.

(3) N. ISRAILY, P. GOUZERH et P. SOUCHAY : Rev. Chim. Min. 3, 1966, 897.

(4) J. BJERRUM : Metal ammine formation in aqueous solution, Haase & son, Copenhague, 1941.

(5) S. CHABERECK et A.E. MARTELL : J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 5052.

(5a) S. CHABERECK, R.C. COURTNEY et A.E. MARTELL : J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 5055.

(6) J. LEFEBVRE : J. Chim. Phys. 54, 1957, 553 ; P. SOUCHAY et J. LEFEBVRE : Equilibres et réactivité des complexes en solution. Masson & Cie, Paris, 1969.

(7) J.A. LASWICK et R.A. PLANE : J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, 3564.

(8) G. GRAN : Analyst 77, 1952, 661.

(9) G. CHARLOT : Les méthodes de la chimie analytique, Masson, Paris 1961.

(10) J.A. WEYH et R.E. HAMM : Inorg. Chem. 7, 1968, 2431.

(11) G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN : Helv. Chim. Acta. 31, 1948, 1029.

(12) A. NOVAK, M. COTRAIT et J. JOUSSOT-DUBIEN : Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 1808.

(13) J. VOLKE, R. KUBIČEK et F. ŠANTAVÝ : Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 1960, 871.

(14) J. VOLKE, M. NAAROVA et V. VOLKOVA : C.I.T.C.E. Meeting Extended Abstracts, Prague 1970, p. 33.

(15) P. ZUMAN et V. HORÁK : Advances in Polarography 3, 1960, 804.

(16) H. BRINTZINGER, H. THIELE et U. MULLER : Z. Anorg. Chem. 251, 1943, 285.

(17) G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN : Helv. Chim. Acta. 31, 1948, 459.

(18) R.E. HAMM : J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, 5670.

(19) C. FURLANI, G. MORPURGO et G. SARTORI : Z. Anorg. Chem. 303, 1961, 1.

(20) J.L. HOARD, G.S. SMITH et H. LIND : Advances in Chemistry of Coordination Compounds, Mac. Millan 1961, p. 296.

(21) R.N.F. THORNELEY, A.G. SYKES et P. GANS : J. Chem. Soc. (A), 1971, 1494.

(22) H. LEY et K. FICKEN : Ber. 45, 1912, 377.

(23) H. LEY et K. FICKEN : Ber. 50, 1917, 1123.

(24) R.F. BRYAN, P.T. GREENE, P.F. STOKELY et E.W. WILSON : Inorg. Chem. 10, 1971, 1468.

(25) N. ISRAILY : C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 1966, 1426.

(26) P. VIELES et N. ISRAILY : J. Chim. Phys. 59, 1962, 671.

(27) N. ISRAILY : Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1141.

(28) P. VIELES et N. ISRAILY : Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 139.

(29) H. MIZUOCHI, S. SHIRAKATA, E. KYUNO et R. TSUCHIYA : Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1970, 397.

(30) A. UEHARA, E. KYUNO et R. TSUCHIYA : Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1970, 1394 et 1397.

(31) G. SCHWARZENBACH : Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. 3, 1963, 276.

(32) R.S. DRAGO, D.W. MEEK, R. LONGHI et M.D. JOESTEN : Inorg. Chem. 2, 1963, 1056.

(33) J.I. LEGG et D.W. COOKE : Inorg. Chem. 4, 1965, 1576.

(34) C.K. JÖRGENSEN : Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, New York, 1962.

(35) H. IRVING et R.H. AL-JARRAH : Analyt. Chim. Acta. 60, 1972, 345.

(36) F. BASOLO et R.G. PEARSON : Mechanisms of Inorganic Reactions John Wiley, New York, 1967.

(37) H. OGINO, J.J. CHUNG et N. TANAKA : Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 1971, 125.

(38) A. WERNER : Ber. 40, 1907, 2113.

(39) J.N. BRÖNSTED et K. VOLQVARTZ : Z. Physik. Chem. 134, 1928, 97.

(40) N. BJERRUM, Thèse (Copenhague)

(41) J.E. EARLEY et R.D. CANNON : Transition Metal Chemistry, volume 1, p. 69 (M. DECKER, New York, 1965).

(42) M. ARDON et R.A. PLANE : J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, 3197.

(43) L.G. SILLEN : Quart. Rev. 13, 1959, 146.

(44) D.M. GRANT et R.E. HAMM : J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, 3006

(45) J.A. WEYH et R.E. HAMM : Inorg. Chem. 8, 1969, 2298.

(46) R.J. KULA : Analyt. Chem. 39, 1966, 1382.

(47) R.J. KULA : Analyt. Chem. 40, 1967, 1171.

(48) E. BANG : Acta Chem. Scand. 22, 1968, 2671.

(49) P. PFEIFFER, W. VORSTER et R. STERN : Z. Anorg. Chem. 58, 1908, 272.

(49a) M.T. FLOOD, R.E. MARCH et H.B. GRAY : J. Am. Chem. Soc. 91, 1969, 193.

(50) H.J. SCHUGAR, G.R. ROSSMAN et H.B. GRAY : J. Am. Chem. Soc. 91, 1969, 4564.

(51) A. RICARD et P. SOUCHAY : Rev. Chim. Min. 8, 1971, 859.

(52) D.W. COOKE : Inorg. Chem. 5, 1966, 1141.

(53) B.B. SMITH et D.T. SAWYER : Inorg. Chem. 7, 1968, 922.

(54) L.E. ERICKSON, F. F-L. HO et C.N. REILLEY : Inorg. Chem. 9, 1970, 1148.

(55) J. HIDAKA, Y. SHIMURA et R. TSUCHIDA : Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1962, 75.

(56) K. YAMASAKI et S. ITO : Proc. Jap. Acad. 42, 1966, 1077.

(57) H.J. SCHUGAR, A.T. HUBBARD, F.C. ANSON et H.B. GRAY : J. Am. Chem. Soc. 90, 1969, 71.

(58) C.J. BALHAUSEN : Introduction to Ligand Field Theory. Mc Graw Hill 1962.

(59) H. YAMATERA : Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 1958, 95.-

(60) D.S. McCLURE : Advances in Chemistry of Coordination Compounds Mac Millan, 1961, p. 498.

(61) C.K. JÖRGENSEN, R. PAPPALARDO et H.H. SCHMIDTKE : J. Chem. Phys. 39, 1963, 1422.

(62) R.A.D. WENTWORTH et T.S. PIPER : Inorg. Chem. 4, 1965, 709.

(63) R. KHRISHNAMURTHY, W.B. SCHAAP et J.R. PERUMAREDDI : Inorg. Chem. 6, 1967, 1338.

(64) J.R. PERUMAREDDI : J. Phys. Chem. 71, 1967, 3144 et 3155.

(65) L. DUBICKI et R.L. MARTIN : Aust. J. Chem. 22, 1969, 839.

(66) A.B.P. LEVER dans WERNER Centennial. Advances in Chem. Ser. 62, 430.

(67) E. DEUTSCHE et H. TAUBE : Inorg. Chem. 7, 1968, 1532.

(68) W.A. BAKER et M.G. PHILLIPS : Inorg. Chem. 5, 1966, 1042.

(69) W.W. FEE et J.N. Mc B. HARROWFIELD : Aust. J. Chem. 23, 1970, 1049.

(70) réf. 41, p. 78.

(71) G.F. SVATOS, C. CURRAN et J.V. QUAGLIANO : J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, 6159.

(72) D.T. SAWYER et J.M. McKINNIE : J. Am. Chem. Soc. 82, 1960, 4191

(73) A.I. GRYGORYEV, N.M. PRUTKOVA, N.D. MITROFANOVA, L.Y. MARTINENKO et Y.I. SPITSYN : Russ. J. of Inorg. Chem. 1965, 328.

(74) D.M. ADAMS : Metal-Ligand and Related Vibrations. Arnold, 1967, p. 282.

(75) A.I. GRYGORYEV : Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination, C.N.R.S., Paris 1970, p. 217.

(76) Y. TOMITA et K. UENO : Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 1963, 1069.

(77) Y. TOMITA, T. ANDO et K. UENO : J. Phys. Chem. 69, 1965, 404.

(78) D. HADŽI et M. ŠKRBLJAK : J. Chem. Soc. 1957, 843.

(79) D.R. CROW : Polarography of Metal Complexes, Academic Press, 1969, p. 153.

(80) N. TANAKA et S. ITO : Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 1966, 1043.

(81) J. WALSH et J.E. EARLEY : Inorg. Chem. 3, 1964, 343.

(82) N. TANAKA, K. EBATA et G. SATO : Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 1963, 922.

(83) N. TANAKA, T. TOMITA et A. YAMADA : Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1970, 2042.

(84) A.A. VLČEK : Prog. in Inorg. Chem. 5, 1963, 358.

(85) A.A. VLČEK : Electrochimica Acta 13, 1968, 1063.

(86) N. TANAKA, E. ITABASHI et R. TAMAMUSHI : Bull. Chem. Soc. Jap 39, 1966, 772.

(87) J.M. PRATT et R.G. THORP : Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. 12, 1969, 375.

(88) C.E. SCHAFFER et ANDERSEN : Proceedings of Symposium on Theory and Structure of complexe Compounds, Wroclaw, Pologne, 1962. Pergamon 1964, p. 571.

(89) R.C. MERCIER et M.R. PÂRIS : C.R. Acad. Sc. Paris 362, 1966, 349

(90) R.C. MERCIER, Thèse Lyon 1966.

(91) R.G. COOMBES, M.D. JOHNSON et N. WINTERTON : J. Chem. Soc. (A), 1963, 7029.

(92) R.L. BIXLER et C. NIEMAN : J. Org. Chem. 23, 1958, 575.

(93) F.A.L. ANET et E. LEBLANC : J. Am. Chem. Soc. 79, 1957, 2649.

(94) D. DODD et M.D. JOHNSON : J. Chem. Soc. (A), 1968, 34.

(95) J.K. KOCHI et P.E. MOCADLO : J. Am. Chem. Soc. 88, 1966, 4094.

(96) J.K. KOCHI et J.W. POWERS : J. Am. Chem. Soc. 92, 1970, 137.

(97) J.K. KOCHI et F.F. RUST : J. Am. Chem. Soc. 84, 1962, 1193.

(98) W. SCHMIDT, J.H. SWINEHART et H. TAUBE : J. Am. Chem. Soc. 93, 1971, 1117.

(99) H.H. ZEISS et R.P.A. SNEEDEN : Angew. Chem. Int. Ed., 6, 1967, 435.

(100) J.J. DALY, F. SANZ, R.P.A. SNEEDEN et H.H. ZEISS : Chem. Comm. 1971, 243.

(101) F.A. COTTON : Chem. Rev. 55, 1955, 551.

(102) P.S. BRATERMAN et R.J. CROSS : J. Chem. Soc. (Dalton) 1972, 657.

(103) M. ARDON, K. WOOLMINGTON et A. PERNICK : Inorg. Chem. 10, 1971, 2812.

(104) C.S.G. PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS : Inorg. Chem. vol. 2, p. 396 (Oxford 1966).

(105) I. WATANABE, E. ITABASHI et S. IKEDA : Inorg. Chem. 7, 1968, 1920.

(106) J.K. KOCHI et D. BUCHANAN : J. Am. Chem. Soc. 87, 1967, 853.

(107) R.G. COOMBES et M.D. JOHNSON : J. Chem. Soc. (A), 1966, 177.

(108) A.R. SCHMIDT et T.W. SWADDLE : J. Chem. Soc. (A), 1970, 1927.

(109) T.W. SWADDLE et G. GUASTALLA : Inorg. Chem. 7, 1968, 1915.

(110) G.T. LOO, L.Y. GOH et S.H. GOH : J. Chem. Soc. (Dalton) 1972, 585.

(111) M.D. JOHNSON et N. WINTERTON : J. Chem. Soc. (A), 1970, 507.

(112) réf. 41, p. 54.

(113) R.D. CANNON et J.E. EARLEY : J. Chem. Soc. (A), 1968, 1102.

(114) A.G. SYKES : Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. 10, 1967, 163.

(115) D.L. TOPPEN et R.G. LINCK : Inorg. Chem. 10, 1971, 2635.

(116) R.N.F. THORNELEY et A.G. SYKES : Chem. Comm. 1968, 340.

(117) A.A. WLCEK : Rev. Chim. Min. 5, 1968, 299.

(118) C.K. JÖRGENSEN : Structure and Bonding 1, 1966, 234, (Springer-Verlag).

(119) C.K. JÖRGENSEN : Oxidation Numbers and Oxidation States Springer-Verlag 1969.

(120) J.J. LINGANE et O.L. DAVIS : J. Biol. Chem. 137, 1941, 567.

(121) L. CAMPANELLA et G. DE ANGELIS : Revue Roumaine de chimie 16, 1971, 545.

(122) J.T. STOCK : J. Chem. Soc. 1949, 763.

(123) J. NAKAYA : Nippon Nagaku Zasshi 81, 1960, 778 (C.A. 56, 1962, 270).

(124) P.C. TOMPKINS et C. SHMIDT : Univ. Calif. Pub. Physiol. 8, 1943, 229 (C.A. 38, 1944, 3679).

(125) H.H.G. JELLINEK et J.R. URWIN : J. Phys. Chem. 58, 1954, 168.

(126) P.E. IVERSEN et H. LUND : Acta Chem. Scand. 17, 1963, 972.

(127) J. VOLKE : Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, p. 233, (Academic Press, 1963).

(128) H. LUND : Advances in Heterocyclic Chemistry 12, 1970, 304 (Academic Press)

(129) J.P. WIBAUT et H. BEER : Rec. Trav. Chim. 68, 1949, 72.

(130) F. SORM : Chem. Listy 37, 1943, 112.

(131) M. FERLES et M. PRYSTAŠ : Coll. Czech. Chem. Comm. 24, 1959, 3326.

(132) L.N. FERGUSON et A.J. LEVANT : Nature, 167, 1951, 817.

(133) P.E. IVERSEN : Acta Chem. Scand. 24, 1970, 2459.

(134) E. LAVIRON et J. TIROUFLET : Advances in Polarography 2, 1960, 727

(135) U. EISNER et J. KUTHAN : Chem. Rev. 72, 1972, 1.

(136) M. FERLES et J. PLIML : Advances in Heterocyclic Chemistry 12, 1970, 43.

(137) E.H. ROOD : Chemistry of Carbon Compounds IV A, 1957, 559 (Elsevier)

(138) W.R. KING et C.S. GARNER : J. Chem. Phys. 18, 1950, 689.

(139) W.D. BONDS et R.D. ARCHER : Inorg. Chem. 10, 1971, 2057.

(140) E.S. GOULD et H. TAUBE : J. Am. Chem. Soc. 85, 1963, 3706.

(141) E.S. GOULD et H. TAUBE : J. Am. Chem. Soc. 86, 1964, 1318.

(142) H. TAUBE et E.S. GOULD : Accounts of Chemical Research 2, 1969, 321.

(143) E.S. GOULD : J. Am. Chem. Soc. 87, 1965, 4730.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur GOUZERH

Prénoms : Pierre

né le 17 Avril 1943 à Auray Dépt : Morbihan

1ère THESE : " Structure et réactivité des complexes de Cr(III) et Cr (II) avec quelques dérivés de l'acide aminodiacétique.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.SOUCHAY

EXAMINATEURS.M.MICHEL.A

M. LEVISALLES

M. BIGORGNE

M. PARIS

ACADÉMIE DE PARIS UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 24 Janvier 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI